

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 9/02, G02F 1/15	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02621 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03862 (22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 1998 (24.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 28 876.6 7. Juli 1997 (07.07.97) DE 198 01 638.7 17. Januar 1998 (17.01.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15b, D-51379 Leverkusen (DE). HEUER, Helmut, Werner [DE/DE]; Kastanienstrasse 7, D-47829 Krefeld (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstrasse 28, D-53913 Swisttal (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(54) Title: ELECTROCHROME POLYMER SYSTEMS (54) Bezeichnung: ELEKTROCHROME POLYMERSYSTEME (57) Abstract The invention relates to electrochromic systems containing soluble electrochromic polymers. Said electrochromic polymers are obtained from electrochromic monomers by means of polymerisation, polycondensation or polyaddition. The inventive electrochromic systems can be used in devices for varying electromagnetic radiation permeability. (57) Zusammenfassung Elektrochrome Systeme, die lösliche elektrochrome Polymere enthalten, die mittels Polymerisation, Polykondensation bzw. Polyaddition aus elektrochromen Monomeren zugänglich sind, finden Verwendung in Vorrichtungen zur veränderlichen Durchlässigkeit elektromagnetischer Strahlung.		

AN3

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Elektrochrome Polymersysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft elektrochrome Systeme, elektrochrome Monomere und Polymere, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der elektrochromen Systeme in Vorrichtungen zur veränderlichen Durchlässigkeit elektromagnetischer Strahlung.

Es gibt redox-aktive Materialien, die in ihren verschiedenen Oxydationszuständen unterschiedlich gefärbt sind. Diese Erscheinung nennt man Elektrochromie und die zugehörigen Stoffe haben elektrochrome Eigenschaften. Diese Eigenschaft läßt sich zur Modulation elektromagnetischer Strahlung ausnutzen, wenn wenigstens ein Oxidationszustand farblos und wenigstens ein anderer gefärbt ist. Vorrichtungen, in denen diese Eigenschaften ausgenutzt werden sind bspw. Displays, selbstabblendende Rückspiegel in Fahrzeugen oder Trennscheiben mit variabler Durchsichtigkeit. Sie sind prinzipiell elektrochemische Zellen.

Es sind derzeit 3 verschiedene Möglichkeiten bekannt, um derartige Vorrichtungen zu realisieren:

- a) Im Lösungstyp wird im Elektrolyten ein löslicher Farbstoff durch eine elektrochemische Redoxreaktion erzeugt. Die an der einen Elektrode gebildeten Farbstoffmoleküle wandern im Feld an die Gegenelektrode, um dort entladen zu werden. Ein solches Medium wird immer niedrig viskos sein, um den Stofftransport nicht zu beeinträchtigen.
- b) Wählt man die Redox-Komponenten derart, daß sie in der einen Form in Lösung, in der anderen aber unlöslich sind, so erzeugt man elektrochemisch auf einer Elektrode einen Niederschlag, der sich bei Umkehrung der Stromrichtung wieder auflöst.
- c) Schließlich kann man einen Elektrodenüberzug gleich vorgeben und diese feste Schicht durch die elektrochemische Reaktion reversibel anfärben.

Die Möglichkeit a) ist heute technisch in einer besonderen Variante verbreitet. Hierbei wird ein System elektrolysiert, das aus den Stoffen RED₁ und OX₂ in einem Lösungsmittel gelöst besteht. Das Substanzpaar sollte im stromlosen Zustand der Zelle farblos sein. Fließt ein Strom, dann geht es in die möglichst tief gefärbte Form OX₁/RED₂ über. Die beiden Stoffe werden also so gewählt, daß sowohl die Oxydations- als auch die Reduktionsreaktion komplementär zu einander farbig oder farblos werden. Damit wird die eine Spezies immer zur Gegenelektrode der anderen, so daß die Lebensdauern der Radikationen sehr kurz werden. Beim Abschalten des Stroms wird also die Zelle schnell wieder hell. Für dieses Verfahren mit einer komplementären Gegenelektrode wurde von Shelepin et al. ein geeignetes Substanzpaar (Elektrokhimiya, 13, 32-37 (1977); 13, 404 - 408 (1977); 14, 319 - 322 (1978)) beschrieben, wobei dessen technische Anwendung zur Modulation elektromagnetischer Strahlung in Autorrückspiegeln in den Patentschriften US-A 4 902 108 (Gentex) und US-A 5 140 455 (Donnelly) offenbart ist.

Die Möglichkeit b) verwendet die große Assoziationsneigung der Radikationen der Viologene, die jedoch keinerlei Gruppen besitzen, mit denen sie auf Oberflächen verankert werden können. Sie lassen sich allein durch ihre Schwerlöslichkeit auf den Elektroden niederschlagen. Diese Überzüge haben indessen eine sehr geringe Cyclenfestigkeit.

Die Möglichkeit c) ist weniger technisch genutzt als vielfältig beschrieben worden. Als besondere Schwierigkeit erwies sich hier die Erzeugung einer ausreichenden Cyclenfestigkeit. Unter Cyclenfestigkeit versteht man die Häufigkeit, mit der die Reihenfolge der Schaltung der Zelle farblos/farbig durchgeführt werden kann, ohne daß sich eine Änderung in den Absorptionsspekten oder des Zeitverhaltens ergibt. Aber auch in diesem Falle ist es durch die Kombination verschiedener Substanzpaare gelungen, erhebliche Verbesserungen zu erzielen. (WO-A 94/23333, Igen Inc.)

Vorrichtungen, die nach dem Prinzip der löslichen Farbstoffe arbeiten, werden in großem Umfang als Rückspiegel für Automobile verwendet (Methode a). Hierbei ist nun von Bedeutung, daß die Lösungen aus technischen Gründen möglichst dünnflüssig, aus Sicherheitserwägungen aber möglichst viskos und zäh sein sollten. Denn im

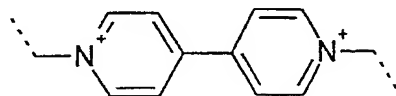
Falle eines Glasbruchs sollten sowohl die Splitter als auch die Zellenfüllung festgehalten werden. Dieser Forderung wird Rechnung getragen durch das Verdicken der Lösungen durch Zugabe geeigneter, die Viskosität der Lösungen erhöhender Polymerer, wie es z.B. in der US-Patentschrift Nr. 4 902 108 beschrieben ist. Weiterhin ist
5 die hohe Viskosität erwünscht, weil die Zellen, die in der Regel so betrieben werden, daß die Spiegelfläche parallel zum Schwerfeld der Erde steht, aufgrund von Konvektion zu einer "Farbentmischung" neigen. Dies begünstigt insbesondere bei großen Abmessungen (LKW-Spiegel) die Ausbildung von Konvektionen, die zur Entmischung der kathodischen und anodischen Reaktionsprodukte führen können.

10

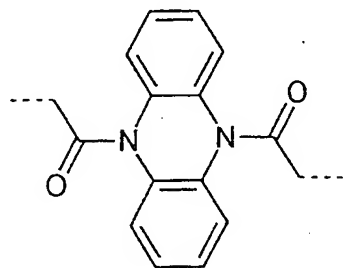
Hierbei tritt aber in der Praxis ein erhebliches Problem auf, weil die viskosen Lösungen sich nur unter großen Schwierigkeiten in die Zellen einfüllen lassen. Dies ist allein vom Zeitaufwand her unerwünscht und bedeutet immer einen Kompromiß zwischen der Füllbarkeit und der angestrebten möglichst hohen Viskosität in der Zelle. Es ist
15 deswegen wiederholt vorgeschlagen worden, z. B. in EP-A 0 612 826 (Donnelly) oder WO-A 96/03475 (Gentex), die Zellen mit Monomeren zu füllen und die Polymerisation erst in der Zelle durchzuführen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Systeme, die wählbar nach den Prinzipien a) oder
20 c) betrieben werden können und die dadurch gekennzeichnet sind, daß wenigstens einer der Substituenten RED₁ oder OX₂ Bestandteil eines löslichen, elektrochromen Polymeren ist.

Polymere, die OX₂ enthalten, sind als polymere Viologene bekannt (*P.M.S.Monk, R.J.Mortimer, D.R.Rosseinsky „Elektrochromism“, VCH, 1995*)
25



Polymere auf der Basis der acylierten 5,10-Dihydrophenazinen (RED₁) wurden in der
30 DE-A 4 325 591 beschrieben.



Diese Stoffe sind aber schwerlöslich und für den vorgesehenen Zweck nicht einsetzbar. Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Polymere in organischen Solventien gut löslich und fallen auch bei einer Änderung des Ladungszustandes nicht aus.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein elektrochromes System, enthaltend

- 10 - mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED₁, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX₁ übergeht, und
- mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten OX₂, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED₂ übergeht,

15 wobei mit mindestens einer Elektronenabgabe bzw. Elektronenannahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form nach Ladungsausgleich jeweils die farblose, bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,

20 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED₁ oder OX₂ in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.

Vorzugsweise betrifft die vorliegende Erfindung ein elektrochromes System, enthaltend

- 25 - mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten RED₁, der durch Elektronenabgabe an einer Anode unter Zunahme der Extinktion im sicht-

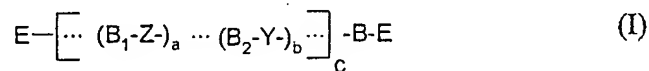
baren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form OX_1 übergeht, und

- mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten OX_2 , der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode unter Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form RED_2 übergeht,

wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED_1 oder OX_2 in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.

Vorzugsweise genügt das lösliche Polymer der Formel I



worin

20

die Einheiten $-B_1-Z-$ und $-B_2-Y-$ alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpft sind,

Y und Z unabhängig voneinander ein Substituent RED_1 oder OX_2 ist, wobei

25

OX_2 für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED_2 übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird,

30

RED₁ für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX₁ übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

B für B₁ oder B₂ steht,

10

B₁ und B₂ gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,

E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

15 a und b für die Molenbrüche der Monomereinheiten -B₁-Z- und -B₂-Y- stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei a = 1-b ist,

c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad c_n steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen c_n und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad c_w (Polymolaritätsindex) $Q = c_w/c_n$ zwischen 1,1 und 100, vorzugsweise zwischen 1,2 und 20 liegt.

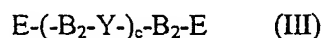
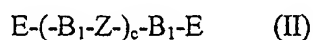
20

Gegenstand der Erfindung ist auch das lösliche Polymer der Formel I mit der oben angegebenen Bedeutung der Variablen.

25

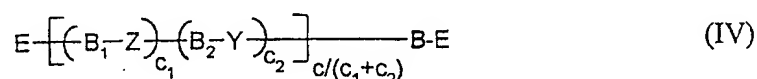
In einer bevorzugten Ausführungsform des elektrochromen Systems und des löslichen Polymers ist nur einer der Substituenten RED₁ oder OX₂ in einer Polymerkette kovalent entsprechend den allgemeinen Formeln (II) oder (III) gebunden:

30



und die andere Komponente monomolekular oder niedrig oligomer enthalten, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

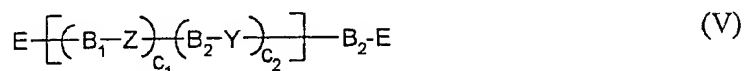
- 5 Weiterhin bevorzugt ist ein elektrochromes System sowie ein löslicher Polymer, in dem beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette blockweise kovalent gebunden sind und der allgemeinen Formel (IV)



10

genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind und c₁ und c₂ einen mittleren Polymerisationsgrad darstellen, wobei (c₁ + c₂) ≤ c ist.

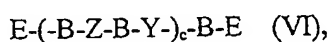
- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des elektrochromen Systems sowie des löslichen Polymers sind beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette aus zwei kovalent verbundenen Blöcken enthalten. Das lösliche Polymer weist dabei die allgemeine Formel (V)



20

auf, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind und c₁ + c₂ = c ist.

- 25 Weiterhin bevorzugt ist ein elektrochromes System sowie ein lösliches Polymer, in dem beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette alternierend gebunden sind und der allgemeinen Formel (VI)

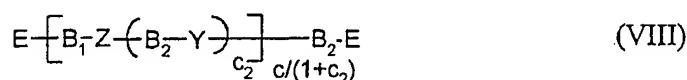
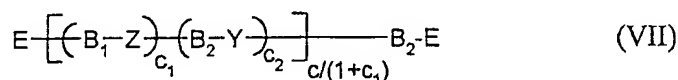


genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

30

Schließlich ist ein elektrochromes System sowie ein löslicher Polymer bevorzugt, in dem beide Substituenten RED₁ und OX₂ in einer Polymerkette verbunden sind, wobei die Blöcke der Substituenten mit einzelnen Einheiten der anderenen Substituenten überbrückt werden, d.h. die elektrochromen Polymere den allgemeinen Formeln VII bzw. VIII

5

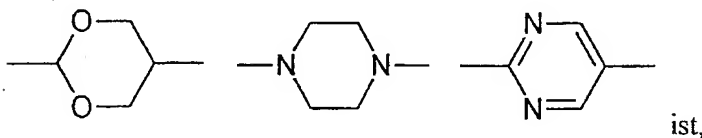


10 genügen, wobei die Variablen wie vorstehend definiert sind.

In den Formeln (I) bis (VIII) ist B₁ und B₂ unabhängig voneinander O, -CH₂-, -(CH₂)_n- oder -[Y¹-(CH₂)_m-Y²-(CH₂)_e-Y³]_o-(CH₂)_p-Y⁴-, wobei

15 Y¹ bis Y⁴ unabhängig voneinander O, S, NR¹⁹, COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, C(=O), OC(=O)O, -CH=CH- (*trans*- und *cis*), -CH₂-CH=CH-, -C≡C-, -CH₂-C≡C-, (C₄-C₇)-Cycloalkandiyl, (C₆-C₁₂)-Arylen oder (C₇-C₁₄)-Arylalkylen, insbesondere p- und m Dimethylenphenylen oder ein heterocyclischer Rest der Struktur

20



ist,

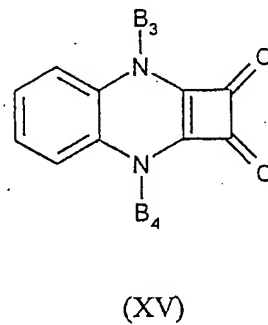
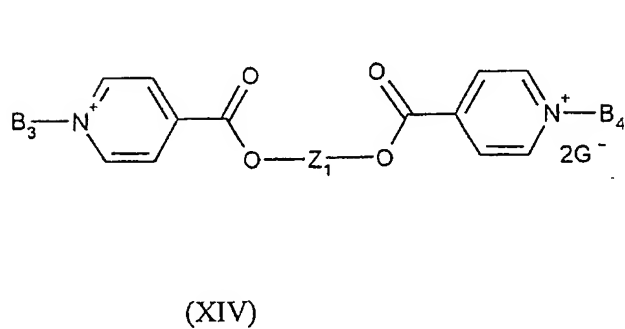
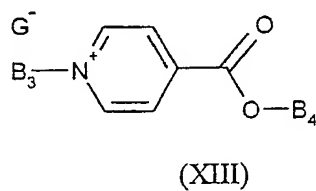
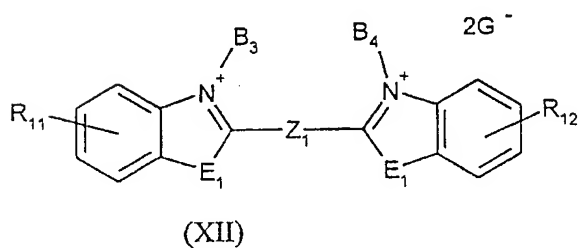
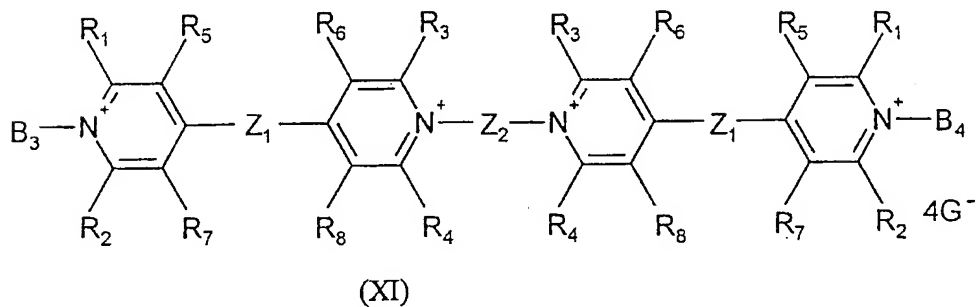
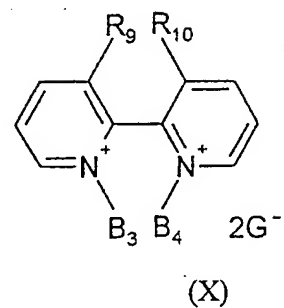
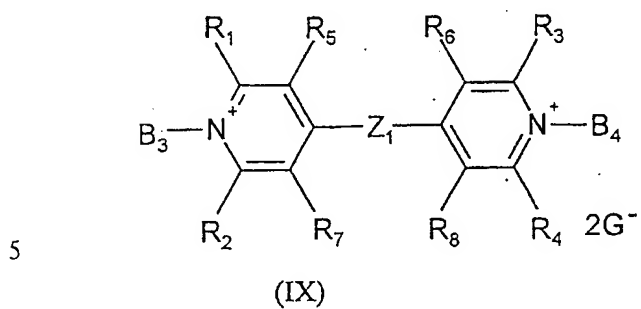
n eine ganze Zahl von 1 bis 16 ist,

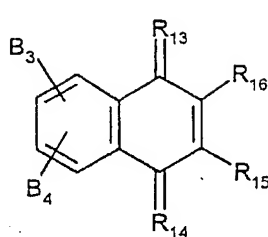
25 m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 12 sind,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und

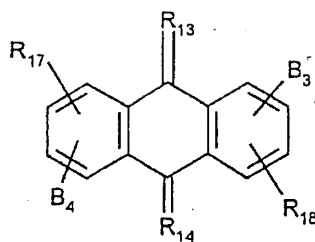
q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

Bevorzugt steht in den Formeln I - VIII OX_2 für einen Rest der Formeln

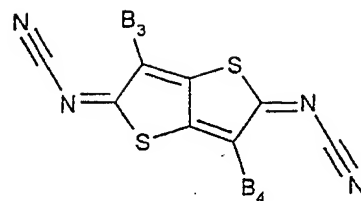




(XVI)



(XVII)



(XVIII)

worin

5

R_1 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl sind,

R_5 und R_6 oder R_7 und R_8 Wasserstoff oder gemeinsam eine $-(CH_2)_2$ - oder $-(CH_2)_3$ -
10 Brücke sind,

R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine $-(CH_2)_2$ -,
- $(CH_2)_3$ - oder $-CH=CH$ -Brücke sind,

15 R_{11} , R_{12} , R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -
Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl sind,

R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander O-, N-CN, $C(CN)_2$ oder N- (C_6-C_{10}) -Aryl- sind,

20 R_{15} und R_{16} eine $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke ist,

E_1 ein O- oder S-Atom ist,

Z_1 eine direkte Bindung, $-CH=CH-$, $-C(CH_3)=CH-$, $-C(CN)=CH-$, $-CCl=CCl-$,
25 $-C(OH)=CH-$, $-CCl=CH-$, $-CH\equiv CH-$, $-CH=N-N=CH-$, $-C(CH_3)=N-$
 $N=C(CH_3)-$ oder $-CCl=N-N=CCl-$ ist,

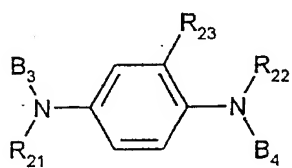
Z_2 $-(CH_2)_r$ -, p oder m- $CH_2-C_6H_4-CH_2$ - ist,

r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

G⁻ ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist.

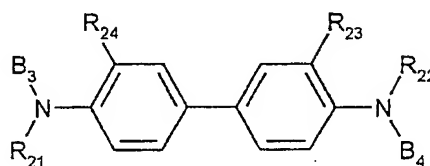
5

In den Formeln (I) bis (VIII) steht für die Gruppe RED₁ bevorzugt ein Rest der Formeln

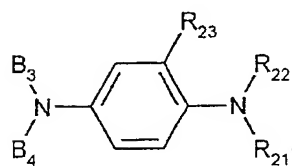


(XIX)

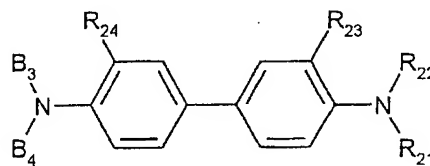
10



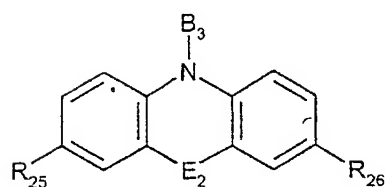
(XX)



(XXI)

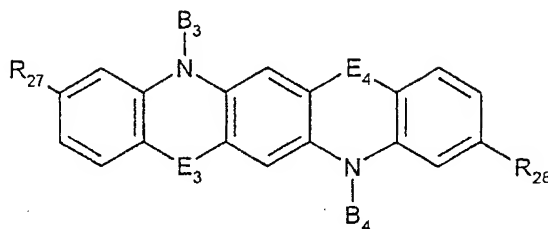


(XXII)

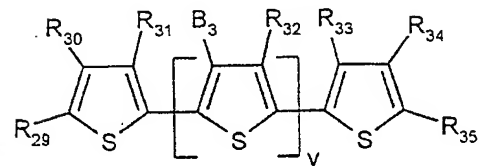


(XXIII)

15



(XXIV)



(XXV)

20

worin

R₂₁ und R₂₂ (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind,

5 R₂₃ bis R₂₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind, und

R₂₆ zusätzlich NR³⁷R³⁷ bedeuten,

10

R₂₉ bis R₃₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind, oder

15 R₂₉, R₃₀ und R₃₄, R₃₅ unabhängig voneinander gemeinsam eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH=CH-Brücke sind,

E₂ ein O- oder S-Atom oder die Gruppen N-B₄, C(CH₃)₂, C=O oder SO₂ ist,

E₃ und E₄ ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR₃₆ sind,

20

R³⁶ und R³⁷ unabhängig voneinander (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl bedeuten und R³⁶ zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

25 R³⁶ und R³⁷ in der Bedeutung von NR³⁶R³⁷ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und

30 R₃₆ (C₁-C₁₂)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl ist,

v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

falls B_3 gleich B_4 ist, B_3 und B_4 gleich B_1 oder B_2 sind,

falls B_3 ungleich B_4 ist oder B_4 fehlt, B_3 $-[Y^1-(CH_2)_m-Y^2-(CH_2)_e-Y^3]_o-Y^4$ ist, wobei

5

Y^1 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, $C(=O)$, $OC(=O)O$,
 $-CH_2-CH=CH-$ (*trans*- und *cis*-), $-CH_2-C\equiv C-$, (C_4-C_7) -Cycloalkandiyl,
 (C_6-C_{12}) -Arylen oder (C_7-C_{14}) -Arylalkylen ist,

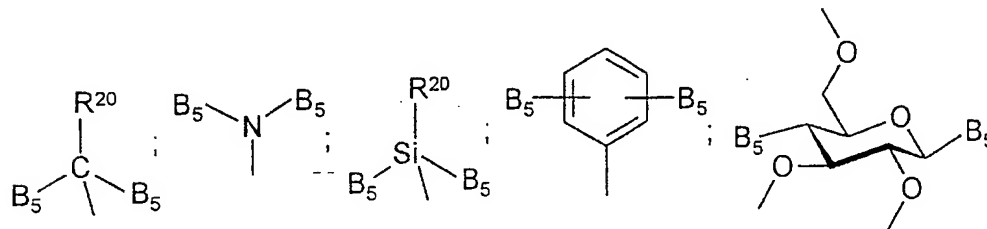
10

Y^2 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH, $-CH=CH-$ (*trans*- und *cis*-), $-C\equiv C-$, (C_4-C_7) -
Cycloalkandiyl oder (C_6-C_{12}) -Arylen ist,

Y^3 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH oder (C_6-C_{12}) -Arylen ist und

15

Y^4



ist,

wobei

20

B_5 B_1 oder B_2 ist und

R_{20} Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl,
 (C_6-C_{10}) -Aryl, Halogen oder Cyano ist,

25

B_4 fehlt oder Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy,
 (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -
Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist und

B₁ und B₂ die bei den Formeln I bis VIII angegebene Bedeutung haben.

5 E steht in den Formeln I - VIII für die Endgruppen der Polymerkette. Diese Gruppen werden von dem Herstellungsverfahren des Polymers bestimmt und können unabhängig voneinander Wasserstoff, -CR₃³⁶, =CR₂³⁶, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₁₈)-Alkoxy und Aroalkoxy, Benzoyloxy, -OH, Halogen, -COOH, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, -N=C=O, -N-C(=O)O-, (C₁-C₄)-Alkyl, 2- oder 4-Pyridyl, -NR₃³⁶ sein.

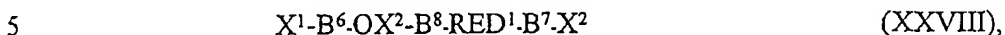
10 In den oben genannten Substituentenbedeutungen sind Alkylreste, auch abgewandelte, z.B. Alkoxy- oder Aralkylreste, vorzugsweise solche mit 1 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 8 C-Atomen, sofern nichts anderes angegeben ist. Sie können geradkettig oder verzweigt sein und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen, z.B. (C₁-C₄)-Alkoxy, Fluor, Chlor, Hydroxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder COOH.

Unter Cycloalkylresten werden vorzugsweise solche mit 3 bis 7 C-Atomen, insbesondere 5 oder 6 C-Atomen verstanden.

20 Alkenylreste sind vorzugsweise solche mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen.

25 Arylreste, auch solche in Aralkylresten, sind vorzugsweise Phenyl- oder Naphtylreste, insbesondere Phenylreste. Sie können durch 1 bis 3 der folgenden Reste substituiert sein: (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxycarbonyl oder Nitro. Zwei benachbarte Reste können auch einen Ring bilden.

30 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der löslichen Polymere der Formel I, in dem ein oder mehrere RED₁ und/oder OX₂ enthaltende Monomere der Formel XXVI - XXVIII



worin

10 OX^2 für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redoxsystem steht, und

RED^1 für den Rest eines reversibel elektrischemisch oxidierbaren Redoxsystem steht,

15 B^6, B^7, B^8 die Brückenglieder sind

X^1 und X^2 jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppe steht,

20 einer Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktion unterworfen werden.

Bei der Herstellung der Polymeren der Formeln (I) bis (VIII) handelt es sich um die Polymerisations-, Polykondensations-, Polyadditions- und polymeranaloge Reaktionen der RED_1 und/oder OX_2 enthaltenden Monomeren. Es ist auch möglich, daß
25 mindestens eine elektrochrome Komponente (RED_1 und/oder OX_2) unmittelbar bei dem Aufbau der Polymerkette entsteht.

Bevorzugtes Verfahren ist die Kettenpolymerisation, insbesondere bevorzugt ist die radikalische Polymerisation, der RED_1 und/oder OX_2 enthaltenden Monomeren, die in
30 ihrer Struktur mindestens eine polymerisationsfähige C=C-Doppelbindung haben. Die Polymerisation der Monomere läuft in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie

Aceton und Cyclohexanon, Alkoholen wie Methanol und Ethanol, und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat in Gegenwart Polymerisationsinitiatoren, insbesondere radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, z.B. Azodiisobutyronitril oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C, möglichst unter Wasser- und Luftausschluß.
5 Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Wasser, Methanol, Cyclohexan oder Dioxan erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen gereinigt werden.

10 Ein ebenfalls bevorzugtes Verfahren ist die Polykondensation zu Polyamiden, Polyimiden, Polyaminen, Polyestern, Polyethern, Polycarbonaten aus den RED₁ und/oder OX₂ enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur mindestens zwei entsprechende reaktionsfähige Gruppen haben, wie Halogen, -OH, -O⁻, -COOH, -COO⁻, (C₁-C₄)-Alkyl, -O-C(=O)-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO⁻, -NH₂⁻, -NH-(C₁-C₄)-Alkyl.

15 Besonders bevorzugt ist die Polyesterherstellung aus den oben genannten elektrochromen Monomeren, die zwei OH-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen Dicarbonsäuredichloriden, z.B. Adipinsäuredichlorid, läuft in der Lösung bei der Entfernung des Wasserstoffchlorides mit dem entsprechenden Bindemittel, z.B. Triethylamin oder Pyridin, in dem Temperaturbereich zwischen 20°
20 und 120°C, vorzugsweise bei 30 bis 70°C. Als Lösungsmittel benutzt man in der Regel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Dioxan, Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform und 1,2-Dichlorethan und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat. Die Isolierung kann
25 durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Wasser, Methanol, Cyclohexan oder Dioxan erfolgen.

Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die Polyester- und Polyetherherstellung aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen Dicarbonsäure
30 Metallsalze, z.B. Adipinsäure Natriumsalz, oder beliebigen Metallsalzen der Bisphenole, z.B. 4,4'-Isopropylidenediphenol Dikaliumsalz, läuft in aprotischen wasserfreien Lösemitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-Pyrrolidon,

Hexamethylphosphorsäuretriamid, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und Wasserausschluß. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Wasser, Methanol oder Dioxan erfolgen.

5

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist die Polyaddition zu Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyammonium-Verbindungen aus den RED₁ und/oder OX₂ enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur auch mindestens zwei entsprechende reaktionsfähige Gruppen haben, wie Halogen, -OH, -N=C=O, -NH₂, oder das tertiäre Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf.

10

Besonders bevorzugtes Verfahren ist die Polyurethanherstellung aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre oder sekundäre OH-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylendiisocyanat oder 4,4'-Methylen-bis(phenyisocyanat), läuft ohne zusätzliches Lösungsmittel oder in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie Aceton und Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat ohne den Katalysator oder in Gegenwart eines Katalysators, z.B. Zinn(II)octoat ([®]Desmorapid 10) oder Dibutylzinndilaurat ([®]Desmorapid 7), bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 150°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, unter Wasser- und Luftausschluß.

15

20

25

Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die Herstellung von Polyammonium-Verbindungen aus den elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen haben. Die Reaktion zwischen diesen Monomeren und beliebigen aliphatischen oder aromatischen Verbindungen, die zwei tertiären Stickstoffatome haben, die drei gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten tragen oder die Glieder der 4- bis 7-atomaren Ringe sind, die auch weitere Heteroatome enthalten dürfen, z.B. N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin oder 4,4'-Bipyridil, läuft in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton, Cyclohexanon,

30

Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, Acetonitril, Propionitril, 3-Methoxypropionitril, Hydroxypropionitril, Glutaronitril, Nitromethan, 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 50 bis 190°C, vorzugsweise bei 70 bis 150°C, unter Wasser- und Luftausschluß.

5

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist die polymeranaloge Reaktion der Polymere, die funktionelle Gruppen tragen, wie -OH, Halogen, -COOH, -COCl, -C(=O)-O-C(=O)-, -N=C=O, -NH₂, ein sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom, das gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied eines 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten kann, mit den RED¹ und/oder OX² enthaltenden Monomeren, die in ihrer Struktur dann mindestens eine entsprechende reaktionsfähige Gruppe tragen, wie Halogen, -OH, -COOH, -COCl, -N=C=O, -NH₂, ein sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom, das gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied eines 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten kann.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist die polymeranaloge Reaktion der Polymeren, die -N=C=O Gruppen tragen, mit den Monomeren, die -OH Gruppen tragen. Diese Reaktion läuft ohne zusätzliches Lösungsmittel oder in geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketonen wie Aceton und Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylencarbonat ohne den Katalysator oder in Gegenwart eines Katalysators, z.B. Zinn(II)octoat ([®]Desmorapid 10) oder Dibutylzinndilaurat (Desmorapid 7), bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 150°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, unter Wasser- und Luftausschluß ab.

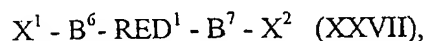
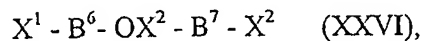
Ein anderes besonders bevorzugtes Verfahren ist die polymeranaloge Reaktion der Polymeren, die -COCl Gruppen tragen, mit den Monomeren, die -OH Gruppen tragen. Diese Reaktion läuft in Lösung bei der Entfernung des Chlorwasserstoffs mit einem entsprechenden Bindemittel, z.B. ein Triethylamin oder Pyridin, im Temperaturbereich zwischen 20° und 120°C, vorzugsweise 30 bis 70°C ab. Als

Lösungsmittel benutzt man in der Regel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Ether wie Dioxan, Halogenkohlenwasserstoffe wie Chloroform und 1,2-Dichlorethan und/oder Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,2-Propylen-carbonat. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, beispielsweise
 5 Wasser, Methanol, Cyclohexan oder Dioxan erfolgen.

Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist auch die polymeranaloge Reaktion der Polymeren, die $-NH_2$, ein sekundäres oder tertiäres Stickstoffatom, das gleiche oder verschiedene (C_1-C_{12}) -Alkyl-, (C_7-C_{15}) -Aralkyl-, (C_6-C_{10}) -Aryl-Substituenten trägt
 10 oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten kann, mit den Monomeren, die Halogen- Gruppen tragen. Diese Reaktion läuft in geeigneten Lösungsmitteln, z.B. Aceton, Cyclohexanon, Dimethylformamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, Acetonitril, Propionitril, 3-Methoxypropionitril, Hydroxypropionitril, Glutaronitril, Nitromethan, 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, bei erhöhten
 15 Temperaturen, in der Regel bei 50 bis 190°C, vorzugsweise bei 70 bis 150°C, unter Wasser- und Luftausschluß ab.

Bei der Herstellung der Polymeren der Formeln (I) bis (VIII) kann man auch die Kombination der oben genannten Verfahren benutzen, z.B. die Synthese des Polyesterprepolymers, das OH-Endgruppen trägt, mit der nachfolgenden Kettenverlängerung mit Diisocyanate.

Unter dem Begriff „Monomere“ sind solche Substanzen gemeint, die durch oben genannte Polymerisationsverfahren in ein lösliches Polymer überführt werden können
 25 und den Formeln XXVI- XXVIII entsprechen:



worin

OX^2 für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, und

5 RED^1 für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht,

B^6, B^7, B^8 die Brückenglieder sind,

10 X^1 und X^2 jeweils für eine zur Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition befähigte Gruppen stehen.

Bevorzugt sind die Monomere, die den Formeln XXVI- XXVIII entsprechen,

worin

15

OX^2 für einen Rest der Formeln IX - XVIII und

RED^1 für einen Rest der Formeln XIX - XXV steht,

20

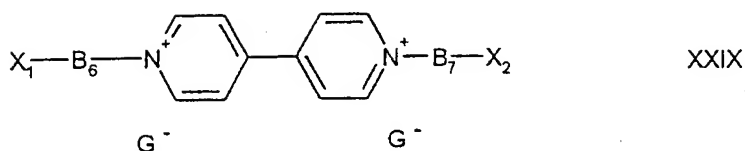
wobei

auf den Plätzen von B^3 und B^4 die Brückenglieder B^6, B^7 und B^8 stehen,

25 X^1 und X^2 für Halogen, -OH, -O⁻, -COOH, -COO-(C₁-C₄)-Alkyl, -O-C(=O)-(C₁-C₄)-Alkyl, -COO⁻, -NH₂, -NH-(C₁-C₄)-Alkyl, -N=C=O, oder das tertiäre Stickstoffatom, das drei gleiche oder verschiedene (C₁-C₁₂)-Alkyl-, (C₇-C₁₅)-Aralkyl-, (C₆-C₁₀)-Aryl-Substituenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch weitere Heteroatome enthalten darf, oder

30 X^1 oder X^2 für eine C=C-Doppelbindung, eine -O-C(=O)-CH=CH₂ oder -O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂-Gruppe stehen.

Besonders bevorzugt sind die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen



in der

5 $B^6 = B^7 = -(CH_2)_n-$,

$X^1 = X^2 = -OH$,

$n = 2 - 11$,

10

G^- Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarbanido-undecaborat (1-) ist.

15

Diese Monomere stellt man bei der direkten Quarternierung des 4,4'-Bipyridins mit ω -Halogen-1-alkanol, bevorzugt mit ω -Brom-1-alkanol, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 120 bis 200°C, vorzugsweise bei 150 bis 180°C, mit dem nachträglichen Ionenaustausch her, der durch Ausfällen in Alkohol oder durch Extraktion aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Methylenchlorid, erfolgt.

20

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen,

25

in der

$B^6 = B^7 = o, m \text{ oder } p-CH_2-C_6H_4-CH_2-$,

30

$X^1 = X^2 = \text{Halogen, vorzugsweise } -Cl$,

G⁻ Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-) ist.

5 Diese Monomere stellt man bei der direkten Quarternierung des 4,4'-Bipyridins mit dem Überschuß α,α' - Halogen-o,m oder p-Xylol, bevorzugt mit α,α' - Chlor-m oder p-Xylol, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt sind Acetonitril, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, besonders bevorzugt ist Acetonitril, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 40 bis 150°C, vorzugsweise bei 70 bis 100°C, mit dem nachträglichen Ionenaustausch her, der durch
10 Ausfallen in Alkohol, vorzugsweise in Methanol, Ethanol oder Propanol erfolgt.

Besonders bevorzugt sind die Monomere, die Formeln XXIX entsprechen,

15 in der

$B^6 = -(CH_2)_n$ mit $n = 2 - 11$ ist,

$B^7 = -(C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, substituiertes $-(C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, $(C_1-C_{18})\text{-Alkyl}$, $(C_1-C_{18})\text{-Alkenyl}$,
20 $(C_7-C_{24})\text{-Aralkyl}$, und

$X^1 = -OH$ ist und

X^2 fehlt und

25

G⁻ ausgewählt ist aus der Gruppe Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyanotriphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-).

30

Diese Monomere erhält man bei der zweistufigen direkten Quarternisierung des 4,4'-Bipyridins. Erste Quarternierung erfolgt mit ω -Halogen-1-alkohol in aromatischen

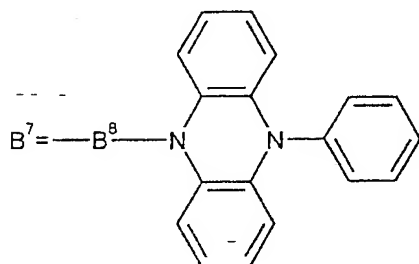
Kohlwasserstoffen, bevorzugt Toluol und o-Xylol, in der Regel bei 100 bis 200°C, vorzugsweise bei 120 bis 160°C. Die zweite Quarternierung erfolgt mit einem primären Halogenid, vorzugsweise mit Benzylhalogenid in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 120 bis 200°C, vorzugsweise bei 150 bis 180°C. Ein Ionenaustausch erfolgt anschließend durch Ausfällen in Alkohol oder durch Extraktion aus Wasser mit einem organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder Methylenchlorid.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXIX entsprechen,

in der

$B^6 = o, m, p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}$ oder ein Gemisch der Isomeren,

$X^1 = \text{-CH=CH}_2$,



X^2 fehlt

und

$B^8 = \text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$,

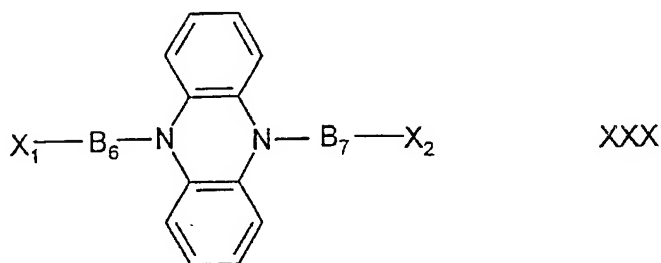
$n = 2 - 18$ oder

$B^8 = o, m$ oder $p\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-}$,

G Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-) ist.

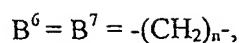
5 Die Herstellung dieser Monomere erfolgt auf folgende Weise. Durch die Umsetzung des Phenazins mit Phenyllithium und nachträglich mit α,ω -Dihalogenalkan oder mit α,α' -Halogen-Xylol bekommt man (ω -Halogenalkyl)- oder (α' -Halogenxyl)-10-Phenyl-5,10-dihydrophenazin. Die Reaktion läuft in wasserfreien Ethern, wie Diethylether, THF, 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, bevorzugt in THF, bei
 10 den Temperaturen zwischen -10° und 40°C , vorzugsweise bei 0° bis 30°C unter Argonatmosphäre. Die Quarternierung des 4,4'-Bipyridins mit diesen Produkten in Acetonitril bei 70°C bringt 1-[ω -(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-alkyl]-4-(4'-pyridyl)-pyridinium halogenid oder 1-[α' -(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)- α -xyl)-4-(4'-pyridyl)-pyridinium halogenid. Diese Substanzen setzt man letztendlich in
 15 N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, besonders bevorzugt in N-Methyl-2-Pyrrolidon, bei 50 bis 120°C vorzugsweise bei 60° bis 80°C unter Argonatmosphäre mit Vinylbenzylhalogenid, bevorzugt mit Vinylbenzylchlorid und Vinylbenzylbromid um.

20 Besonders bevorzugt sind die Monomere, die der Formel XXX entsprechen

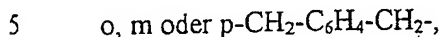
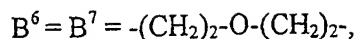


in der

25



$$n = 2 - 18,$$



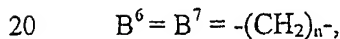
X¹ = X² = Halogen, vorzugsweise -Cl und -Br ist.

10 Die Herstellung erfolgt durch die Reaktion des Phenazins mit Natrium in den wasserfreien Ethern, wie 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, Diethylenglikoldimethylether, bei den Temperaturen zwischen 40° und 140°C, vorzugsweise bei 70° bis 130°C unter Argonatmosphäre und der nachfolgenden Umsetzung mit einem 2 bis 5-maligen Überschuß eines entsprechenden Dihalogenides bei den Temperaturen zwischen 10° und 100°C, vorzugsweise bei 20° bis 70°C.

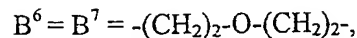
15

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

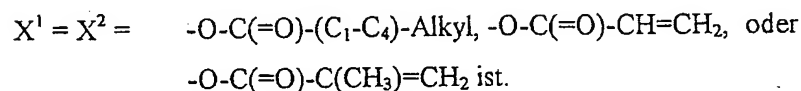
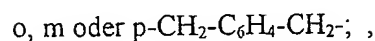
in der



$$n = 2 - 18,$$



25



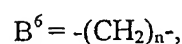
30

Die Herstellung erfolgt durch die Umsetzung der oben genannten Monomeren-Dihalogeniden mit den Natrium- oder Kaliumsalzen der entsprechenden Säuren in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-

Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und Wasserausschluß.

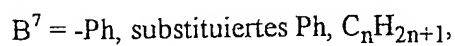
5 Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

in der



10

$$n = 2 - 18,$$



15 $X^1 = -O-C(=O)-CH=CH_2, -O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ ist und

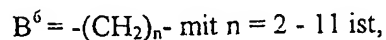
X^2 fehlt.

20 Diese Monomere stellt man durch die Reaktion zwischen den oben genannten (ω -Halogenalkyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin und den Natrium- oder Kaliumsalzen der entsprechenden Säuren in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-Pyrrolidon, 1,3-Dimethyltetrahydro-2(1H)-pyrimidinon, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, und unter Luft- und
25 Wasserausschluß her.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, deren Formeln XXX entsprechen,

in der

30



$B^7 = -(C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, substituiertes $-(C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, $(C_1-C_{18})\text{-Alkyl}$, $(C_7-C_{24})\text{-Aralkyl}$,

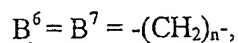
$X^1 = -OH$ ist und

5 X^2 fehlt.

Die Herstellung dieser Monomere erfolgt zunächst durch Umsetzung des Phenazins mit entsprechenden Lithium-Verbindung, z.B. mit Phenyllithium und nachträglich mit 1-Bromo- ω -Tetrahydropyranyloxyalkanen bei den Temperaturen zwischen -10° und
10 $40^\circ C$, vorzugsweise bei 0° bis $30^\circ C$ unter Argon-Atmosphäre zu 5-(ω -Tetrahydro-
pyranyloxy-n-alkyl)-10-Phenyl-5,10-dihydrophenazine. Die Reaktion läuft in wasser-
freien Ethern, wie Diethylether, THF, 1,2-Dimeth- und 1,2-Diethoxyethan, bevorzugt
in THF. Die Abspaltung der Tetrahydropyranylgruppe erfolgt anschließend durch die
Behandlung mit Salzsäure, Benzol- und Toluolsulfonsäure in einem Lösungsmittel,
15 wie Methanol, THF, Dioxan, und in den Mischungen dieser Lösungsmitteln mit
Wasser bei 10° bis $100^\circ C$ unter Argon-Atmosphäre.

Besonders bevorzugt sind auch die Monomere, die der Formel XXX entsprechen,

20 in der



$n = 3 - 11$,

25

$X^1 = X^2 = -OH$ ist.

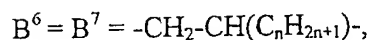
Diese Monomere wurden auf folgende Weise synthetisiert. Durch die Reaktion des
Phenazins mit Natrium in den wasserfreien Ethern, wie 1,2-Dimeth- und 1,2-Di-
ethoxyethan, Diethylenglikoldimethylether, bei den Temperaturen zwischen 40° und
30 $140^\circ C$, vorzugsweise bei 70° bis $130^\circ C$ unter Argonatmosphäre und der nachfolgen-
den Umsetzung mit 1-Bromo- ω -Tetrahydropyranyloxyalkanen bei den Temperaturen

zwischen 10° und 100°C, vorzugsweise bei 20° bis 70°C stellt man 5,10-Bis(ω -Tetrahydropyranyloxy-n-alkyl)-5,10-dihydrophenazine her. Die Abspaltung der Tetrahydropyranylgruppe erfolgt durch die Bearbeitung mit Salzsäure, Benzol- und Toluolschwefelsäure in einem Lösungsmittel, wie Methanol, THF, Dioxan, und in den
5 Mischungen dieser Lösungsmitteln mit Wasser bei 10° bis 30°C, unter Argon-Atmosphäre. Den Homolog mit $n = 3$ stellt man auch her, wenn man anstatt des 5,10-Bis(ω -Tetrahydropyranyloxy-n-alkyl)-5,10-dihydrophenazins direkt Trimethylenoxid einsetzt.

10 Analog - durch direkte Umsetzung Dinatriumdihydrophenazins mit α -Oxiranen - stellt man die anderen besonders bevorzugten Monomere her, die der Formel XXX entsprechen,

in der

15



$n = 1 - 18,$

20

$X^1 = X^2 = -OH$ ist.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System kann ein Lösungsmittel enthalten, vorzugsweise ein dipolar aprotisches Lösemittel.

25 Geeignete Lösungsmittel sind alle unter den gewählten Spannungen redox-inerten Lösungsmittel, die keine Elektrophile oder Nukleophile abspalten können oder selber als ausreichend starke Elektrophile oder Nukleophile reagieren und so mit den farbigen Radikationen reagieren könnten. Beispiele sind Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Acetonitril, Propionitril, Glutaronitril, Methylglutarnitril, 3,3'-Oxydiproptionitril, Hydroxypropionitril, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, 3-Methylsulfo-
30 lan oder Mischungen davon. Bevorzugt sind Propylencarbonat und Mischungen davon mit Glutaronitril oder 3-Methylsulfolan.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Polymeren in mindestens einem dipolar aprotischen Lösemittel löslich, insbesondere bei Raumtemperatur löslich.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Polymeren in dem im elektrochromen System enthaltenen Lösemittel gelöst.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System kann mindestens ein inertes Leitsalz enthalten.

10

Als inerte Leitsalze sind Lithium-, Natrium- und Tetraalkylammoniumsalze geeignet, insbesondere letztere. Die Alkylgruppen können 1 bis 18 C-Atome aufweisen und gleich oder verschieden sein. Bevorzugt sind Tetrabutylammoniumsalze. Als Anionen zu diesen Salzen, aber auch als Anionen G in den Formeln (IX)-(XV) kommen alle

15 redox-inerten, farblosen Anionen in Frage.

20

Beispiele sind Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Tetramethoxyborat, Tetraphenoxyborat, Perchlorat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Phosphat, Methansulfonat, Ethansulfonat, Tetradecansulfonat, Pentadecansulfonat, Trifluormethansulfonat, Perfluorbutansulfonat, Perfluoroctansulfonat, Benzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, tert. Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Naphthalinsulfonat, Biphenylsulfonat, Benzoldisulfonat, Naphthalindisulfonat, Biphenyldisulfonat, Nitrobenzolsulfonat, Dichlorbenzolsulfonat, Trifluormethylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluoro-

25 silicat, 7,8- or 7,9-Dicarba-nido-undecaborat(1-) or (2-), die gegebenenfalls an den B- und/oder C-Atomen durch eine oder zwei Methyl-, Ethyl- Butyl- or Phenyl-Gruppen substituiert sind, Dodecahydro-dicarbododecaborat(2-) oder B-Methyl-C-phenyl-dodecahydrodicarbododecaborat(1-). Bei mehrwertigen Anionen steht G⁻ für ein Äquivalent dieses Anions, z.B. für 1/2 SiF₆.

30

Bevorzugte Anionen sind Tetrafluorborat, Pentadecansulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Cyanotriphenylborat, 7,8-Dicarba-nido-undecaborat(1-).

Die Leitsalze werden vorzugsweise im Bereich 0 bis 1 molar eingesetzt.

Als weitere Zusätze kann das elektrochrome System Verdicker enthalten zur Steuerung der Viskosität. Das kann Bedeutung haben zur Vermeidung von Segregation, d.h. der Bildung von streifiger oder fleckiger Farbbildung bei längerem Betrieb einer
5 das erfindungsgemäße elektrochrome System enthaltenden elektrochromen Vorrichtung im eingeschalteten Zustand und zur Steuerung der Ausbleichgeschwindigkeit nach Abschalten des Stroms.

10 Als Verdicker eignen sich alle für diese Zwecke üblichen Verbindungen, z.B. Polyacrylat, Polymethacrylat (Luctite L[®]), Polycarbonat und Polyurethan.

Als weitere Zusätze für das elektrochrome System kommen UV-Absorber zur Verbesserung der Lichtechtheit in Frage. Beispiele sind Uvinul[®] 3000 (2,4-Dihydroxybenzophenon, BASF), SANDUVOR[®] 3035 (2-Hydroxy-4-n-octyloxybenzophenon, Clariant), Tinuvin[®] 571 (2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol, Ciba), Cyasorb 24[®] (2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon, American Cyanamid Company), UVINUL[®] 3035 (Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), Uvinul[®] 3039 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3088 (2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, BASF), UVINUL[®] 3088 (2-Ethylhexyl-p-methoxycinnamat, BASF), CHIMASSORB[®]90 (2-Hydroxy-2-methoxybenzophenon, Ciba).
15
20

Die UV-Absorber werden im Bereich 0,01 bis 2 mol/l, vorzugsweise 0,04 bis 1 mol/l eingesetzt. Sie können auch als Mischungen eingesetzt werden, beispielsweise
25 UVINUL[®]3939 und CHIMASSORB[®]90.

Das erfindungsgemäße elektrochrome System enthält die Substanzen der Formel (I), insbesondere der Formeln (II) - (VIII) jeweils in einer Konzentration von mindestens 10^{-4} mol/l, vorzugsweise 0,001 mol/l. Es können auch Mischungen mehrerer elektrochromer Substanzen der Formel (I) eingesetzt werden.
30

Das erfindungsgemäße elektrochrome System ist bestens als Bestandteil einer elektrochromen Vorrichtung geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach elektrochrome Vorrichtungen, enthaltend das erfindungsgemäße elektrochrome System. Der Aufbau einer elektrochromen Vorrichtung, die z.B. als Fensterscheibe, Autosonnendach, Automobil-Rückspiegel oder Display ausgebildet
5 sein kann, ist im Prinzip bekannt. Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung besteht aus zwei einander zugewandten, lichtdurchlässigen Glas- oder Kunststoff-scheiben, von denen gegebenenfalls eine verspiegelt ist und deren einander zuge-wandten Seiten elektrisch leitfähig beschichtet sind, z. B. mit Indium-Zinn-Oxid
10 (ITO), zwischen denen sich das erfindungsgemäße elektrochrome System befindet. Als leitfähige Materialien sind auch geeignet: Antimon-dotiertes Zinnoxid, Fluor-dotiertes Zinnoxid, Antimon-dotiertes Zinkoxid, Aluminium-dotiertes Zinkoxid, Zinnoxid; auch leitfähige organische Polymere wie gegebenenfalls substituierte Poly-thienyle, Polypyrrole, Polyaniline, Polyacetylen. Im Falle, daß eine der Scheiben ver-spiegelt ist, kann auch diese als leitfähige Schicht genutzt werden.
15

Die erfindungsgemäße elektrochrome Vorrichtung wird beispielsweise folgender-maßen gebaut. Dabei ist zwischen drei Grundtypen zu unterscheiden:

- 20 Typ 1: vollflächige elektrochrome Vorrichtung, beispielsweise für Fensterscheiben,
Typ 2: elektrisch abblendbare verspiegelte Vorrichtungen, beispielsweise Autospiegel,
Typ 3: elektrochrome Anzeigenvorrichtungen, beispielsweise Segment- oder Matrix-
25 anzeigen.

Bei Typ 2 werden Glas- oder Kunststoffscheiben verwendet, die auf einer Seite voll-flächig mit einer transparenten leitfähigen Schicht beschichtet sind.

- 30 Bei Typ 2 werden Scheiben wie bei Typ 1 verwendet. Zusätzlich ist eine der beiden Scheiben verspiegelt. Diese Verspiegelung kann auf der zweiten, nicht leitfähig be-schichteten Seite einer der beiden Platten aufgebracht sein. Sie kann jedoch auch statt der erwähnten leitfähigen Beschichtungen auf eine der beiden Platten aufgebracht sein

und somit die Funktion der leitfähigen Schicht und der Verspiegelung gleichzeitig erfüllen. zur Verspiegelung können Silber, Chrom, Aluminium, Palladium oder Rhodium oder auch Palladium auf Chrom oder Rhodium auf Chrom oder andere bekannte Materialien verwendet werden. Man erhält so eine reflektierende elektrochrome Vorrichtung.

Bei Typ 3 kann die Bauweise wie bei Typ 1 oder 2 gewählt werden. Man erhält so eine transmissive oder eine reflektierende elektrochrome Anzeigevorrichtung. In jedem Fall ist jedoch mindestens eine der beiden leitfähigen Schichten in elektrisch voneinander getrennte Segmente aufgeteilt, die einzeln kontaktiert sind. Es kann aber auch nur eine der beiden Platten leitfähig beschichtet und in Segmente aufgeteilt sein. Die Trennung der Segmente kann beispielsweise erfolgen durch mechanisches Entfernen der leitfähigen Schicht beispielsweise durch Ritzen, Kratzen, Schaben oder Fräsen oder auf chemischem Wege beispielsweise durch Ätzen mittels beispielsweise einer salzsäuren Lösung von FeCl_2 und SnCl_2 . Diese Entfernung der leitfähigen Schicht kann über Masken, z.B. solchen aus Photolack, örtlich gesteuert werden. Es können aber auch die elektrisch getrennten Segmente durch gezieltes, z.B. mittels Masken, Aufbringen, z.B. Sputtern oder Drucken, der leitfähigen Schicht hergestellt werden. Die Kontaktierung der Segmente erfolgt beispielsweise mittels feiner Streifen aus leitfähigem Material, womit das Segment mit einem Kontakt am Rande der elektrochromen Vorrichtung elektrisch leitend verbunden ist. Diese feinen Kontaktstreifen können entweder aus dem gleichen Material bestehen wie die leitfähige Schicht selbst und beispielsweise bei deren Aufteilung in Segmente wie oben beschrieben mit hergestellt werden. Sie können aber auch z.B. zur Verbesserung der Leitfähigkeit aus anderem Material wie feinen metallischen Leitern, beispielsweise aus Kupfer oder Silber, bestehen. Auch eine Kombination aus metallischem Material und dem Material der leitfähigen Beschichtung ist möglich. Diese metallischen Leiter können beispielsweise entweder in feiner Drahtform aufgebracht, z.B. aufgeklebt, werden oder aber aufgedruckt werden. Alle diese eben beschriebenen Techniken sind im allgemeinen aus der Herstellung von Flüssigkristalldisplays (LCD) bekannt.

Die Anzeigen können im Durchlicht oder auch reflektiv über eine Verspiegelung betrachtet werden.

Die beiden Platten werden mit den einander zugewandten leitfähig beschichteten und in Segmente aufgeteilten Seiten, getrennt durch beispielsweise einen Dichtungsring aufeinandergelegt und am Rand miteinander verklebt. Der Dichtungsring kann bei-
5 spielsweise aus Kunststoff oder Dünnglas oder einem anderen gegenüber der elektro-
chromen Flüssigkeit inerten Material bestehen. Der Abstand zwischen den Platten
kann aber auch hergestellt werden mittels anderer Abstandshalter, beispielsweise
kleiner Kunststoff- oder Glaskügelchen oder bestimmter Sandfraktionen, wobei dann
diese Abstandshalter zusammen mit einem Kleber aufgetragen werden und dann ge-
10 meinsam den Dichtungsring bilden. Der Dichtungsring enthält eine oder zwei Aus-
sparungen, die zum Befüllen der elektrochromen Vorrichtung dienen. Der Abstand
zwischen den beiden Platten liegt zwischen 0,005 und 2 mm, vorzugsweise 0,01 bis
0,5 mm. Bei großflächigen Anzeigevorrichtungen, insbesondere solchen aus Kunst-
stoff, kann es vorteilhaft sein, mittels Abstandshaltern, beispielsweise Kunststoff-
15 kügelchen gleichen Durchmessers, die über die Fläche der Anzeigenvorrichtung ver-
teilt sind, den Abstand der Platten konstant zu halten.

Diese Anzeigevorrichtung wird mit dem elektrochromen System befüllt über die
Öffnung im Dichtungsring, wobei stets unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß
20 gearbeitet werden muß. Das Befüllen kann beispielsweise mittels feiner Kanülen oder
aber über die Vakuumbefülltechnik erfolgen, bei der die Vorrichtung und die Flüssig-
keit, eingefüllt in eine flache Schale, in einen evakuierbaren Behälter eingebracht
werden. Dieser wird evakuiert. Dann wird die Anzeigevorrichtung, die nur eine
Befüllöffnung enthält, mit dieser Öffnung in die Flüssigkeit getaucht. Beim Entfernen
25 des Vakuums wird nun die Flüssigkeit in die Anzeigevorrichtung gedrückt.

Anschließend werden die Befüllöffnungen dicht verschlossen und verklebt.

Man kann jedoch auch so vorgehen, daß das elektrochrome System beispielsweise als
30 Lösung oder Schmelze als Beschichtung auf eine leitfähig beschichtete Platte oder
Folie aufgetragen wird, beispielsweise mit einer Rakel oder durch Spincoaten. Dann
wird gegebenenfalls das Lösungsmittel teilweise oder ganz entfernt. Nun wird die
zweite Platte oder Folie mit ihrer leitfähigen Seite auf das elektrochrome System auf-

gepreßt und der Stand in geeigneter Weise verklebt. Es kann aber auch auf das elektrochrome System eine leitfähige, beispielsweise metallische Beschichtung aufgedampft, aufgesputtert oder mittels beispielsweise einer Dispersion aufgetragen werden. Beispiele sind Aluminium oder leitfähige Polymere, beispielsweise auf Basis Polythiophen.

Gegebenenfalls muß auch hier der Rand beispielsweise mit einem Kleber oder einem Harz versiegelt werden.

Alle diese Arbeitsgänge müssen unter Inertgas, z.B. N₂ oder Ar, sowie unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt werden.

Spezielle Ausführungsformen der obengenannten Typen 1 bis 3 können beispielsweise die folgenden sein, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind:

Typ 1: aus dem Bereich Lichtschutz/Lichtfilter: Fensterscheiben für z.B. Gebäude, Straßenfahrzeuge, Flugzeuge, Eisenbahnen, Schiffe, Dachverglasungen, Autosonnendächer, Verglasung von Gewächshäusern und Wintergärten, Lichtfilter beliebiger Art.

Aus dem Bereich Sicherheit/Geheimhaltung: Trennscheiben für z.B. Raumteiler in z.B. Büros, Straßenfahrzeugen, Flugzeugen, Eisenbahnen, Sichtschutzscheiben an z.B. Bankschaltern, Türverglasungen, Scheiben für z.B. Motorrad- und Pilotenhelme.

Aus dem Bereich Design: Verglasung von Backöfen, Mikrowellengeräten, anderen Haushaltsgeräten, Möbeln.

Typ 2: Spiegel jeglicher Art, z.B. für Straßenfahrzeuge, Eisenbahnen, insbesondere plane, sphärische, asphärische Spiegel und Kombinationen daraus, z.B. sphärisch/asphärisch, Spiegelverglasung in Möbeln.

Typ 3: Anzeigevorrichtungen jeglicher Art, z.B. Segment- oder Matrixanzeigen, z.B. für Uhren, Computer, Elektrogeräte, Elektronikgeräte wie Radios, Verstärker, Fernseher, CD-Player etc., Zielanzeige in Bussen und Zügen, Abfahrts- oder Abflugan-

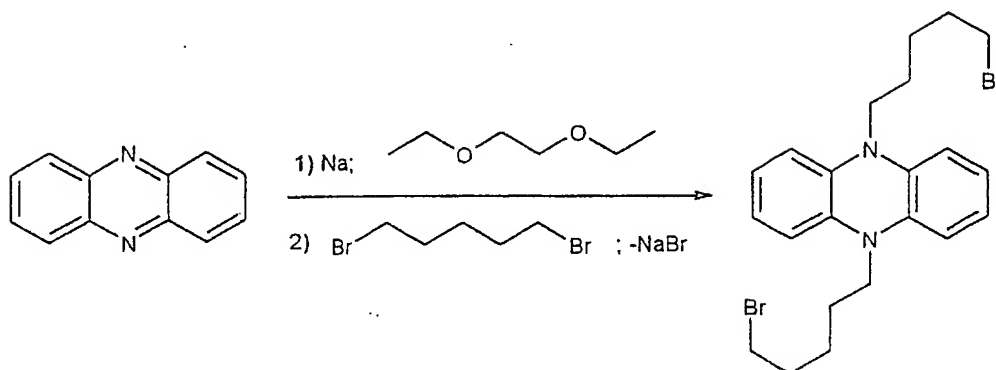
zeigen in Bahnhöfen und Flughäfen, Flachbildschirme, alle Anwendungen, die unter Typ 1 und 2 genannt sind, die mindestens eine schaltbare, statische oder variable Anzeigevorrichtung enthalten, z.B. Trennscheiben, die Anzeigen wie z.B. „Bitte nicht stören“, „Schalter nicht besetzt“ enthalten, z.B. Auto-Spiegel, die Anzeigen beliebiger Art enthalten, z.B. Anzeige der Temperatur, Störungen im Fahrzeug (z.B. Öltemperatur, offene Türen), Zeit, Himmelsrichtung.

Die erfindungsgemäße selbstlöschende einzellige elektrochrome Vorrichtung kann zusätzlich zu den oben beschriebenen elektrochromen Polymeren der Formeln (I), insbesondere den Formeln (II) - (VIII) auch andere enthalten, wie sie beispielsweise in US-A-4 902 108, Topics in Current Chemistry, Vol. 92, S. 1 - 44 (1980) und Angew. Chem. 90, 927 (1978) beschrieben sind. Andere geeignete elektrochrome Mischkomponenten sind beispielsweise Tetrazoliumsalze oder Komplexe oder Salze von Metallionen, z.B. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{0/1+}$. Eine Zumischung solcher Redoxsysteme kann beispielsweise vorteilhaft sein, um bei der Erfindungsgemäßen elektrochromen Vorrichtung den Farbton, z.B. des Displays, im eingeschalteten Zustand zu korrigieren oder zu intensivieren.

Mit den erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich Lösungen hoher Farbdichte herstellen, die zur Erzeugung dünner Displayschichten von Vorteil sind. Diese Lösungen ermöglichen weiterhin den Bau von elektrochromen Systemen, die auslaufsicher sind und sich dennoch problemlos füllen lassen.

Die Systeme der vorliegenden Erfindung entmischen sich auch bei großen Abmessungen der Vorrichtungen bei andauerndem Betrieb im Schwerfeld (z.B. Konvektion) nicht. Weiterhin haben die erfindungsgemäßen elektrochromen Polymere den Vorteil, daß sie sich einfach herstellen lassen.

Die Erfindung der vorliegenden Anmeldung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1 Synthese der Monomeren1.1. *5,10-Bis(5-Brom-n-pentyl)-5,10 dihydrophenazin*

5

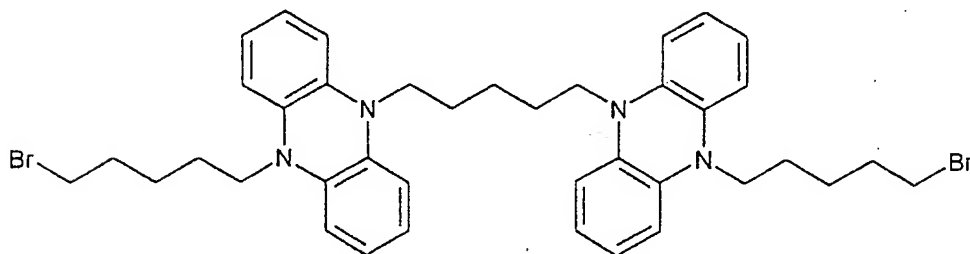
20 g (0,11 mol) Phenazin werden in 400 ml wasserfreiem 1,2-Diethoxyethan bei 80°C unter Argonatmosphäre gelöst. 7,4 g Natrium werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 120°C mit Rückfluß 24 h intensiv gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu der gebildeten 5,10-Dinatrium-5,10-dihydrophenazin-Suspension wird schnell eine Lösung von 69 g (0,3 mol) 60 in 100 ml 1,2-Diethoxyethan gegossen. Nach 30 min Rühren wird die Reaktionsmischung von dem Niederschlag durch Filtration befreit. Wasserfreies 1,2-Diethoxyethan wird vollständig mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert und für die weiteren Synthese benutzt. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/Dioxan = 9/1) und aus 50 ml n-Butanol umkristallisiert. Die Ausbeute der leichtgelben Kristallen beträgt 11,7 g.

15

20

Elementaranalyse: $C_{22}H_{28}Br_2N_2$ (480,3)
 Ber.: C55,02; H5,88; Br33,27; N5,83.
 Gef.: C55,10; H5,85; Br32,70; N5,80.

- 1.1a. Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht *1,5-Di[5-(5-brompentyl)-5,10-dihydro-10-phenazyl]-pentan*,



5

das chromatographisch von dem Hauptprodukt abgetrennt wird. Die Ausbeute beträgt 3,5 g.

Elementaranalyse: $C_{39}H_{46}Br_2N_4$ (730,64)

Ber.: C64,11; H6,35; Br21,87; N7,67.

10

Gef.: C64,60; H6,40; Br21,20; N7,70.

Analog werden hergestellt:

- 1.2. *5,10-Bis[2(2-Chlorethoxy)-ethyl]-5,10 dihydrophenazin*

15

F.p. = 105°C

Elementaranalyse: $C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_2$ (395,33)

Ber.: C60,76; H6,12; Cl17,94; N7,09;

Gef.: C60,70; H6,20; Cl18,00; N7,10;

20

- 1.3. *5,10-Bis[p(Chlormethyl)-benzyl]-5,10 dihydrophenazin*

F.p. = 180°C (mit Zersetzung)

Elementaranalyse: $C_{28}H_{24}Cl_2N_2$ (459,42)

Ber.: C73,20; H5,27; Cl15,43; N6,10;

Gef.: C72,90; H5,60; Cl15,40; N5,90;

25

1.4. 5,10-Bis[m(Chlormethyl)-benzyl]-5,10 dihydrophenazin

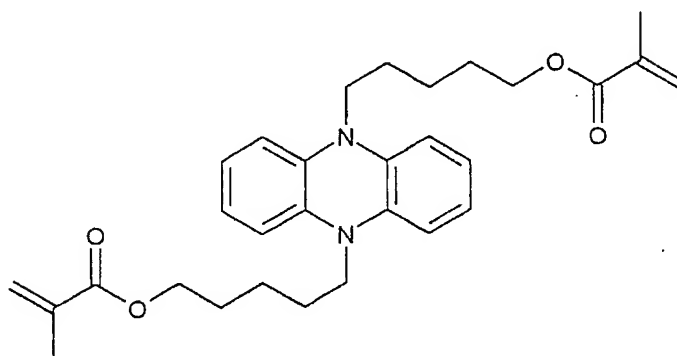
F.p. = 148-149°C

Elementaranalyse: C₂₈H₂₄Cl₂N₂ (459,42)

Ber.: C73,20; H5,27; Cl15,43; N6,10;

5 Gef.: C73,70; H5,40; Cl14,10; N6,20.

1.5. 5,10-Bis-[5(Methacryloyloxy)-pentyl]-5,10-dihydrophenazin



10

7,41 g (0,0182 mol) Monomer 1.1 und 4,52 g (0,0364 mol) Kaliummethacrylat werden in 40 ml DMPU 2h bei 100°C in der Argonatmosphäre gerührt, in einen Scheidetrichter übertragen, mit Ether versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 9/1). Die Ausbeute der leichtgrünen Flüssigkeit beträgt 4,2 g.

15

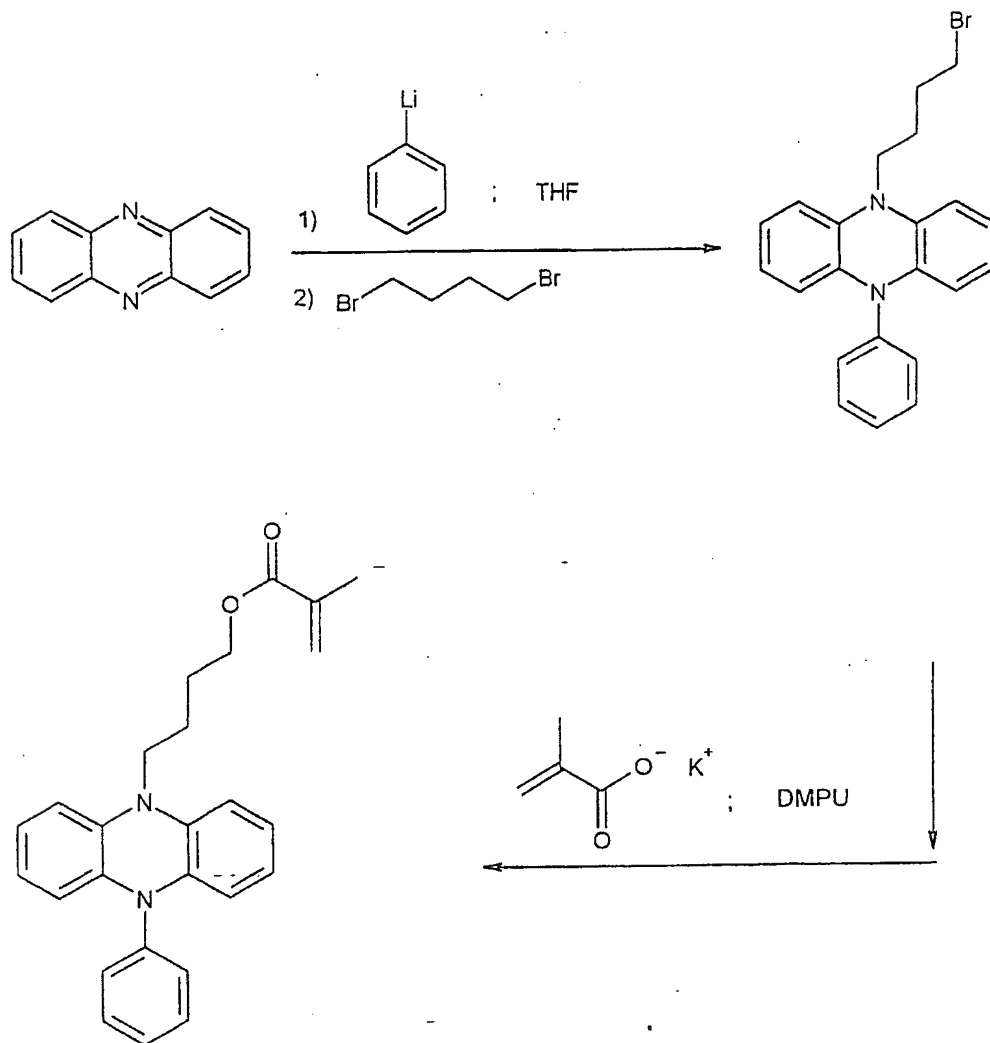
Elementaranalyse: C₃₀H₃₈N₂O₄ (490,65)

Ber.: C73,44; H7,81; N5,71;

20

Gef.: C73,80; H8,00; N5,30;

1.6. 5-(4-Methacryloyloxybutyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin



5

10

15

- a) 29,9 g Phenazin werden unter Argonatmosphäre in 195 ml wasserfreiem THF suspendiert. 100 ml 20 gew.-%ige Phenyllithium-Lösung in Cyclohexan/Diethylether (7:3) werden in ca 90 min zugetropft, wobei die Temperatur bei max 35°C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei Raumtemperatur nachgerührt. Bei 15°C werden in einer Portion 98,2 ml 1,4-Dibrombutan zugegeben. Nach 6 h bei Raumtemperatur wird die Mischung mit 600 ml Wasser versetzt und bis pH 7,0 angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in Vakuum eingeeengt. Schließlich wird über-

schüssiges 1,4-Dibrombutan bei einem Druck von 17 mbar abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 9/1). Die Ausbeute der gelbgrünen Kristallen 5-(4-Brombutyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin beträgt 23,6 g.

F.p. = 115°C

Elementaranalyse: C₂₂H₂₁BrN₂ (393,33)

Ber.: C67,18; H5,38; N7,12;

Gef.: C67,10; H5,70; N6,70;

- 10 b) 12,0 g (0,0305 mol) von diesem Produkt und 7,57 g (0,0610 mol) Kaliummethacrylat werden in 40 ml DMPU 2h bei 100°C in der Argon-Atmosphäre gerührt und weiter analog 1.5 bearbeitet. Man erhält 6,4 g gelbgrüner Kristallen.

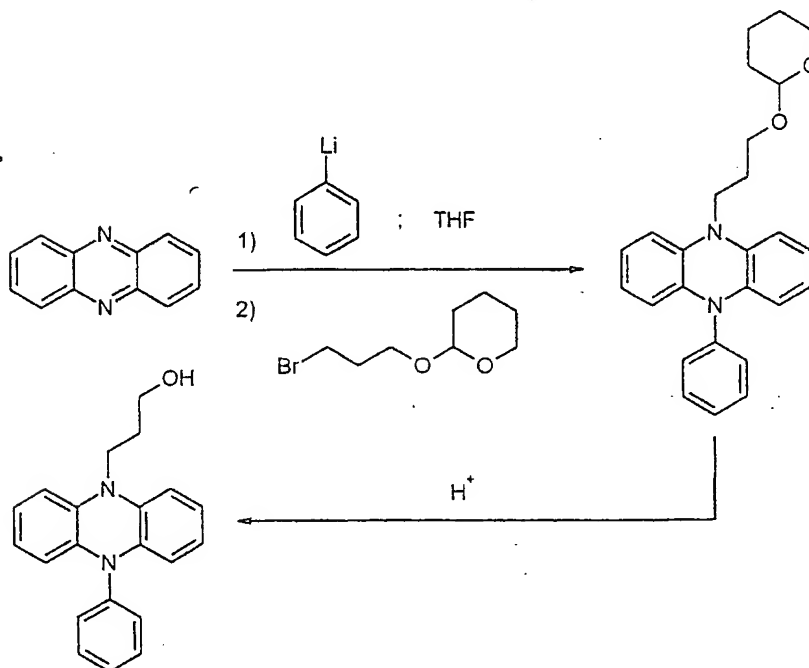
F.p. = 73°C

15 Elementaranalyse: C₂₆H₂₆N₂O₂(398,51)

Ber.: C78,36; H6,58; N7,03;

Gef.: C78,70; H6,60; N7,00;

1.6.1. 5-(3-Hydroxypropyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin



Die Synthese verläuft analog 1.6a, wobei 1-Brom-3-tetrahydropyranyloxypropan anstatt 1,4-Dibrombutan zugegeben wird. Reinigung erfolgt chromatographisch (Al_2O_3 -Säule; Cyclohexan/ Dioxan = 9/1) mit anschließender Kristallisation aus Methanol. Die Ausbeute an hellgrünen Kristallen 5-(3-Tetrahydropyranyloxy-n-propyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin beträgt 42% d.Th..

36 g von diesem Produkt und 25,7g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 300 ml Methanol 2 h am Rückfluß gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit NaHCO_3 neutralisiert, mit Chloroform versetzt, mit Wasser zweimal ausgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/Dioxan = 7/3) und aus Methanol kristallisiert. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristallen beträgt 14,2 g.

Fp. = 135°C

15 Elementaranalyse: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (316,41)

Ber.: C79,72; H6,37; N8,85;

Gef.: C79,30; H6,60; N8,80;

Analog wird

20

1.6.2. 5-(11-Hydroxyundecyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin

Fp. = 70°C

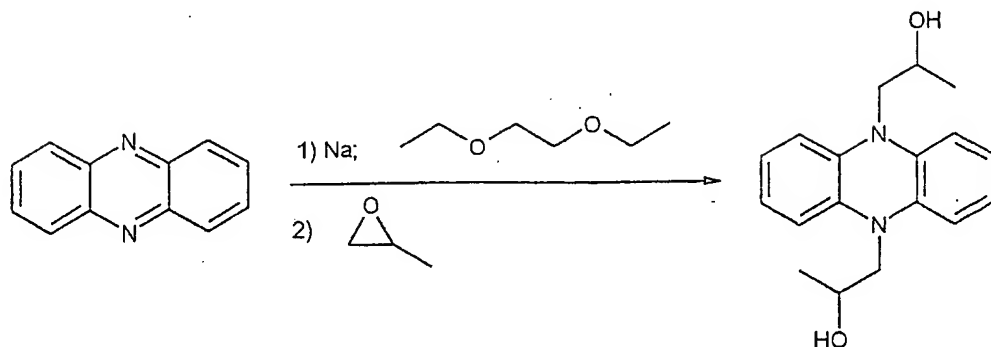
Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ (428,62)

Ber.: C81,27; H8,47; N6,54.

25 Gef.: C80,00; H8,60; N6,60.

hergestellt.

1.7. 5,10-Bis(2-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophenazin



5 40 g (0,22 mol) Phenazin werden in 500 ml wasserfreies 1,2-Diethoxyethan bei 80°C unter Argon-Atmosphäre gelöst. 14 g Natrium werden zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 120°C mit Rückfluß 24 h intensiv gerührt und bis Raumtemperatur abgekühlt. Zu der ausgebildeten 5,10-Dinatrium-5,10-dihydrophenazin-Suspension wird eine Lösung von 39 g (0,66 mol) 1,2-Propylenoxid in 50 ml 1,2-Diethoxyethan gegossen. Nach 1h Rühren bei 10 Raumtemperatur und 2h bei 50°C wird die Reaktionsmischung von dem Niederschlag durch Filtration befreit. Wasserfreies 1,2-Diethoxyethan wird vollständig mit einem Rotationsverdampfer abdestilliert und für die weitere Synthese benutzt. Der feste Rest wird zusammen mit abfiltriertem Nieder-

15 schlag mit 500 ml Methanol versetzt und 30 min gerührt. Die Lösung wird danach am Rotationsverdampfer eingeeengt, in einen Scheidetrichter übertragen, mit Chloroform versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt chromatographisch gereinigt (Kieselgel-Säule; Cyclohexan/Dioxan = 1/1) und aus 150 ml einer Mischung Aceton/Wasser (2/1) umkristal-

20 lisiert. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristallen beträgt 22,5 g.

Fp. = 156°C

Elementaranalyse: C₁₈H₂₂N₂O₂ (298,39)

Ber.: C72,46; H7,43; N9,39.

25 Gef.: C72,50; H7,30; N9,20.

Analog werden hergestellt:

1.8. *5,10-Bis(2-Hydroxyethyl)-5,10 dihydrophenazin*

Fp. = 179°C

5 Elementaranalyse: $C_{16}H_{18}N_2O_2$ (270,33)

Ber.: C71,09; H6,71; N10,36.

Gef.: C71,00; H6,50; N10,10.

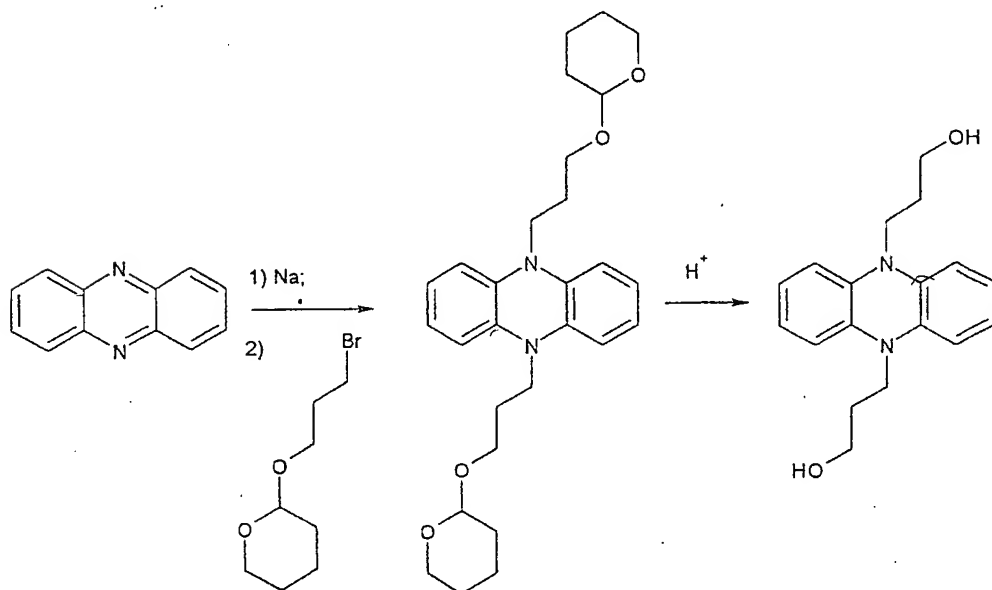
1.9. *5,10-Bis(3-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophenazin **

10 * enthält nach Angaben der Massenspektroskopie und Elementaranalyse ca.

30% von 5-(3-Hydroxypropyl)-10-[3-(3-Hydroxypropyloxy)-propyl]-5,10 dihydrophenazin

Fp. = 158°C

15 1.9a. *5,10-Bis(3-Hydroxypropyl)-5,10 dihydrophenazin*



20

Dinatriumdihydrophenazin, das man analog 1.7 aus 20 g Phenazin und 7 g Natrium herstellt, wird mit 53 g 1-Brom-3-tetrahydropyranyloxypropan umgesetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog 1.1. Man erhält 16,8 g

farblose Kristalle von *5,10-Bis(3-Tetrahydropyranyloxy-n-propyl)-5,10-dihydrophenazin*

Fp. = 80°C

Elementaranalyse: C₂₈H₃₈N₂O₄ (466,63)

5 Ber.: C72,07; H8,21; N6,00.

Gef.: C72,20; H8,20; N5,90.

5 g von diesem Produkt werden in 36 ml einer Mischung aus 2N HCl und THF (1:10) bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird
10 mit NaHCO₃ neutralisiert, mit Chloroform versetzt, mit Wasser zweimal ausgewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog 1.7. Die Ausbeute der leichtgrünen Kristalle beträgt 0,7 g.
Fp. = 154°C

15 Analog werden

1.9b. *5,10-Bis(6-Hydroxyhexyl)-5,10 dihydrophenazin*

Fp. = 95°C

Elementaranalyse: C₂₄H₃₄N₂O₂ (382,55)

20 Ber.: C75,35; H8,96; N7,32,

Gef.: C75,30; H8,70; N7, 20

und

25 1.9c. *5,10-Bis(11-Hydroxyundecyl)-5,10 dihydrophenazin*

Fp. = 86°C

Elementaranalyse: C₃₄H₅₄N₂O₂ (522,82)

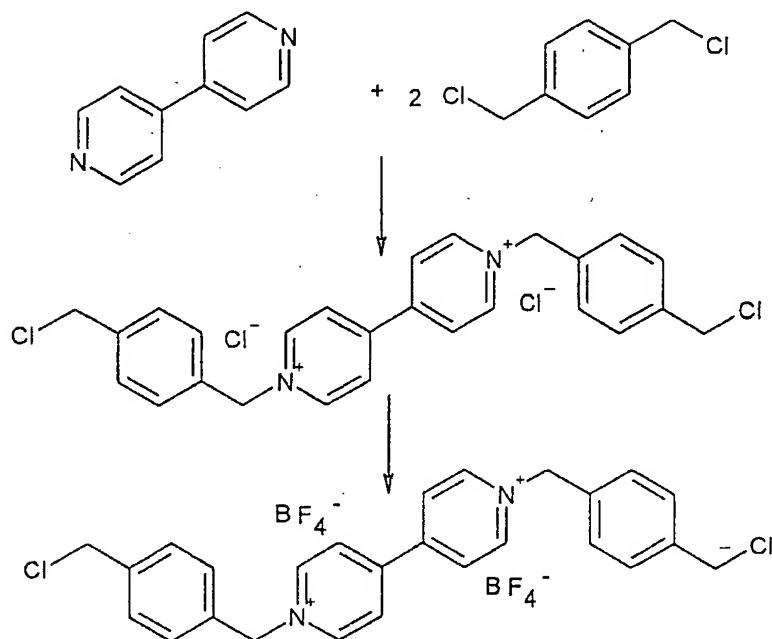
Ber.: C78,11; H10,41; N5,36,

Gef.: C78,10; H10,30; N5, 30

30

hergestellt.

1.10. 1,1'-Di[p(Chlormethyl)-benzyl]-4,4'-bipyridinium difluoroborat



- 5 a) 34,3 g (0,22 mol) 4,4'-Dipyridyl und 106 g (0,66 mol) α,α' -Dichloro-
 p-xylol werden in 500 ml Acetonitril 4h bei 90°C unter Argon-
 Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag ab-
 10 filtriert und mit Acetonitril ausreichend gewaschen. Nach dem Trocken
 erhält man 88,1 g 1,1'-Di[p(Chlormethyl)-benzyl]-4,4'-bipyridinium
 dichlorid.
- b) 50,6 g von diesem Substanz werden in 200 ml Methanol gelöst. Eine
 konzentrierte Lösung von 131 g (0,4 mol) Tetrabutylammonium-
 tetrafluoroborat in Methanol wird zugegeben. Nach eine Stunde wird
 15 weißer Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und ge-
 trocknet. Die Ausbeute an Monomer 1.10 beträgt 40 g.

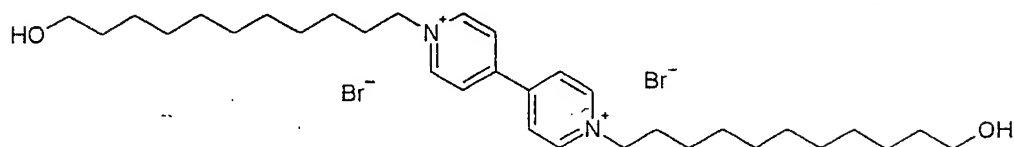
Elementaranalyse: $C_{26}H_{24}B_2Cl_2F_8N_2$ (609,01)

Ber.: C51,28; H3,97; N4,60;

Gef.: C50,40; H4,20; N4,70.

5

1.11. *1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium dibromid*



10

wird analog 1.10a unter Verwendung von DMF anstelle von Acetonitril und bei 160°C in der 2h Reaktionszeit hergestellt,

Elementaranalyse: $C_{32}H_{54}Br_2N_2O_2$ (658,61)

Ber.: C58,36; H8,26; Br24,26; N4,25.

Gef.: C58,20; H8,20; Br24,10; N4,25.

15

Auf Basis des Produktes von 1.11 werden analog 1.10b die folgenden Monomere hergestellt:

1.12. *1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium difluoroborate*

20

Elementaranalyse: $C_{32}H_{54}B_2F_8N_2O_2$ (672,4)

Ber.: C57,16; H8,09; N4,17.

Gef.: C58,20; H8,50; N4,20.

1.13. *1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium ditetraphenylborat*

25

Elementaranalyse: $C_{80}H_{94}B_2N_2O_2$ (1137,28)

Ber.: C84,49; H8,33; N2,46.

Gef.: C84,50; H8,50; N2,50.

1.14. *1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium di(cyanotriphenylborat)*Elementaranalyse: $C_{70}H_{84}B_2N_4O_2$ (1035,1)

Ber.: C81,23; H8,18; N5,41.

Gef.: C80,70; H8,20; N5,20.

5

1.15. *1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium didodecylsulfonat*

20 g (0,03 mol) des Monomers 1.9 und 19,8g (0,072 mol) Natriumdodecylsulfonat werden beim Rühren unter Rückfluß in 150 ml einer Mischung aus Methanol/Wasser (1:2) gelöst. Diese Lösung wird zu einem Zweiphasensystem aus 600 ml Methylenchlorid und 200 ml Wasser zugegeben und 2 h mit Rückfluß intensiv gerührt. Nach dem Abkühlen wird die organische Schicht abgetrennt und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit Aceton, trocknet im Vakuum bei Raumtemperatur und im Hochvakuum (10^{-3} mbar) 5 h bei 150°C. Die Ausbeute beträgt 20,6 g.

10

Elementaranalyse: $C_{56}H_{104}N_2O_8S_2$ (997,6)

Ber.: C67,42; H10,51; N2,81.

Gef.: C65,80; H10,50; N2,50.

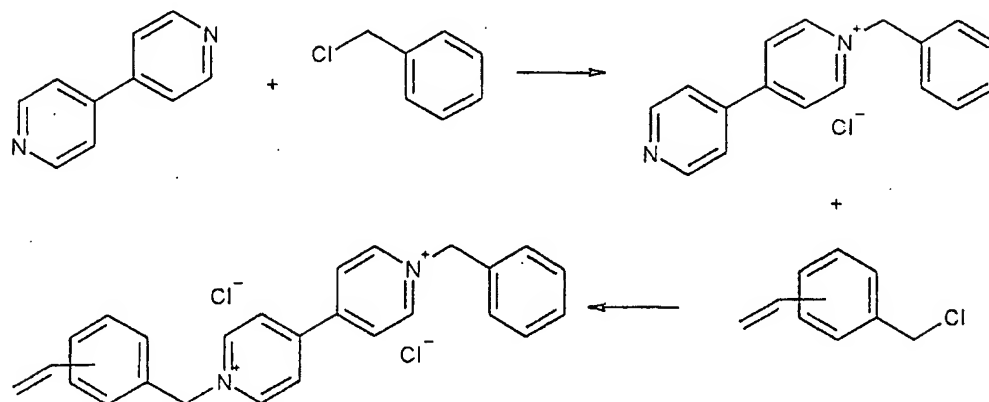
15

Analog wird

20

1.16. *1,1'-Di(11-Hydroxyundecyl)-4,4'-bipyridinium dihexadecylsulfonat* hergestellt.

1.17. 1-(Vinyl-benzyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium dichlorid



- 5 a) 15,6 g 4,4'-Dipyridyl und 12,7 g Benzylchlorid werden in 300 ml Toluol mit Rückfluß 4 h gerührt. Der Niederschlag wird von der heißen Lösung abfiltriert, mit heißem Toluol reichlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 1-Benzyl-4-(4'-pyridyl)-pyridinium chlorid beträgt 25,2 g.

10 Elementaranalyse: C₁₇H₁₅N₂Cl (282,78)
 Ber.: C71,21; H5,35; N9,91; Cl 12,54
 Gef.: C71,90; H5,60; N9,70; Cl 12,60.

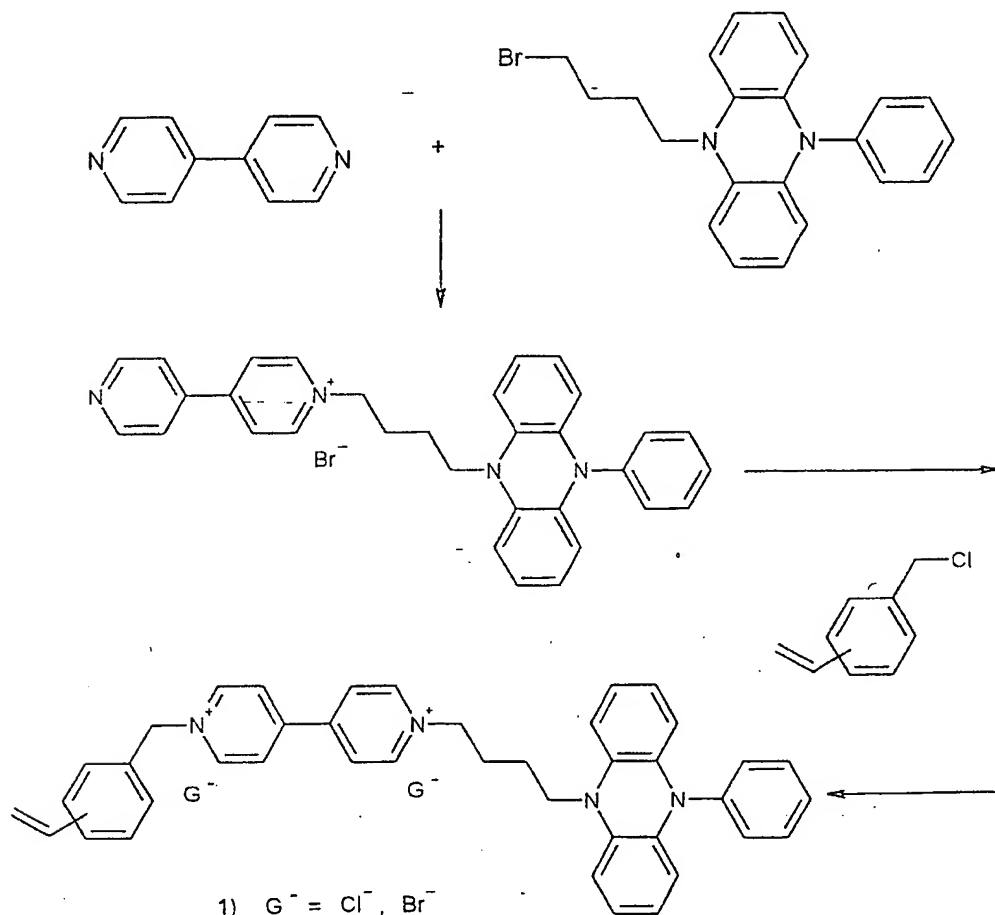
- 15 b) 20 g (0,056 mol) dieses Produktes werden in 200 ml DMF bei 150°C gelöst, 10,3 g (0,067 mol) Vinylbenzylchlorid wird zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 4 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf 100°C wird der Niederschlag abfiltriert, mit DMF und Toluol gewaschen und getrocknet. Das rosafarbige Produkt wird in Wasser mit Aktivkohle 15 min aufgerührt, von der Aktivkohle durch Filtration befreit und im
 20 Vakuum zur Trockene eingedampft. Die Ausbeute an hellgelbem 1-(Vinyl-benzyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium dichlorid beträgt 15,3 g.

25 Auf der Basis von diesem Produkt werden analog 1.10b die folgenden Monomere hergestellt:

1.18. *1-(Vinyl-benzyl)- 1'-benzyl -4,4'-bipyridinium difluoroborate*Elementaranalyse: $C_{26}H_{24}B_2N_2F_8$ (538,09)

Ber.: C58,04; H4,50; N5,21

Gef.: C57,10; H4,60; N5,30.

1.19. *1-(Vinyl-benzyl)- 1'-benzyl -4,4'-bipyridinium ditetraphenylborat*1.20. *1-(Vinyl-benzyl)- 1'-[4-(10-phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4,4'-bipyridinium difluoroborat*

- a) 20,3 g 4,4'-Dipyridyl und 24,9 g 5-(4-Brombutyl)-10-Phenyl-5,10 dihydrophenazin (1.6.a) werden in 330 ml 24h bei 70°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit 150 ml Aceton gewaschen. Nach dem Trocken erhält man 28,6 g 1-[4-(10-Phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4-(4'-pyridyl)-pyridinium-bromid

Elementaranalyse: C₃₂H₂₉N₄Br (549,51)

Ber.: C69,94; H5,32; N10,20; Br14,54;

Gef.: C69,60; H5,50; N10,00; Br14,90.

- b) 27 g dieses Produktes und 38 ml Vinylbenzylchlorid werden in 310 ml N-Methyl-2-pyrrolidon 15 h bei 70°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit 600 ml Toluol verdünnt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Toluol und Hexan gewaschen, im Vakuum getrocknet. Man erhält 21,2 g eines dunkelgrünen Produktes. 3,95 g davon werden in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Methanol-Lösung von 18,2 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat versetzt. Das ausfallende hell-grüne Produkt wird abfiltriert, mit Methanol ausreichend gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,35 g.

Elementaranalyse: C₄₁H₃₈B₂F₈N₄ (760,39)

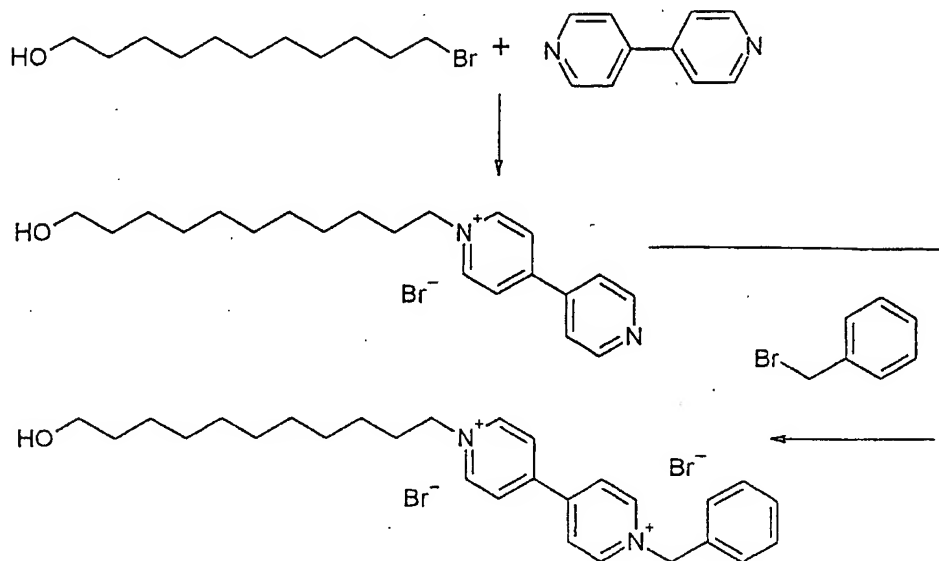
Ber.: C64,76; H5,04; N7,37;

Gef.: C64,40; H5,30; N7,30.

Analog wird

1.21. 1-(Vinyl-benzyl)-1'-[4-(10-phenyl-5,10-dihydro-5-phenazyl)-butyl]-4,4'-bipyridinium ditetraphenylborat hergestellt.

1.22. 1-(11-Hydroxyundecyl)-1'-benzyl-4,4'-bipyridinium dibromid



- 5 a) 70 g 11-Bromundecanol in 50 ml o-Xylol werden beim Rühren unter Rückfluß zu einer Lösung 56,6 g (30% Überschuß) 4,4'-Dipyridyl in 100 ml o-Xylol zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 2 h weiter gerührt. Nach dem Abkühlen auf 100°C wird der Niederschlag von der heißen Lösung abfiltriert, mit heißem o-Xylol und nachträglich mit heißem Toluol reichlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an 1-(11-Hydroxyundecyl)-4-(4'-pyridyl)pyridinium bromid beträgt 83 g.

Elementaranalyse: C₂₁H₃₂BrN₂O (408,4)

Ber.: C61,76; H7,90; Br19,56; N6,86.

Gef.: C61,20; H7,70; Br20,20; N6,70.

- 15 b) 35 g von diesem Produkt werden in 100 ml N-Methyl-2-pyrrolidon bei 150°C gelöst. 17,7 g Benzylbromid werden tropfenweise zu dieser Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 0,5 h weiter gerührt. Nach dem Abkühlen bis 100°C wird der Niederschlag von der heißen Lösung abfiltriert, mit heißem NMP und nachträglich mit heißem Dioxan reichlich gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute von dem hellgelben Produkt beträgt 50 g.
- 20

Auf der Basis dieses Produktes 1.10b werden analog die folgenden Monomere hergestellt:

5 1.23. *1-(11-Hydroxyundecyl)-1'-benzyl -4,4'-bipyridinium difluoroborate*

Elementaranalyse: $C_{28}H_{38}B_2F_2N_2O$ (592,23)

Ber.: C56,79; H6,47; N4,73.

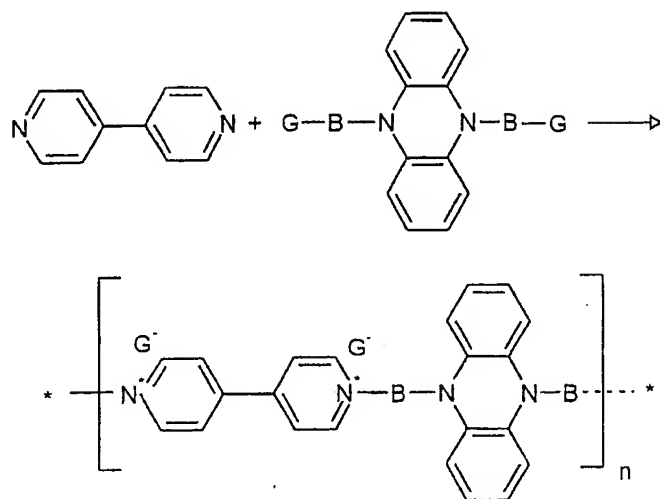
Gef.: C56,80; H6,40; N4,70.

10 1.24. *1-(11-Hydroxyundecyl)-1'-benzyl -4,4'-bipyridinium di(cyanotriphenylborat)*

Elementaranalyse: $C_{66}H_{68}B_2N_4O$ (954,93)

Ber.: C83,02; H7,18; N5,87.

Gef.: C82,60; H7,20; N5,90.

Beispiel 2 Synthese der Polymeren

1) $\text{G} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{G}^+ = \text{Cl}^+, \text{Br}^+$

2) $\text{G}^+ = \text{BF}_4^+$

5 2.1. $\text{B} = -(\text{CH}_2)_5-$; $\text{G}^+ = \text{BF}_4^+$

3,25 g (0,0208 mol) 4,4'-Bipyridin und 10 g (0,0208 mol) Monomer 1.1 werden in 30 ml Diethylenglykol bei 180°C unter Argon-Atmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt, mit 300 ml Dioxan versetzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in 50 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird in eine Lösung von 30 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in 300 ml Methanol unter gutem Rühren getropft.

10

Ein grüner Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 8,2 g.

15

Analog wird das Polymer

2.2. $\text{B} = -(\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2-$; $\text{G}^+ = \text{BF}_4^+$ auf der Basis von Monomer 1.2 hergestellt.

- 53a -

- 2.3. $B = p-(-CH_2-C_6H_4-CH_2-)$; $G^- = BF_4^-$
3,4 g (0,0218 mol) 4,4'-Bipyridin und 10 g (0,0218 mol) Monomer 1.3
werden in 30 ml DMF bei 50°C unter Argon-Atmosphäre 24 h gerührt. Der
weitere Lauf der Synthese ist analog 2.1. Ausbeute: 12,7 g.

5

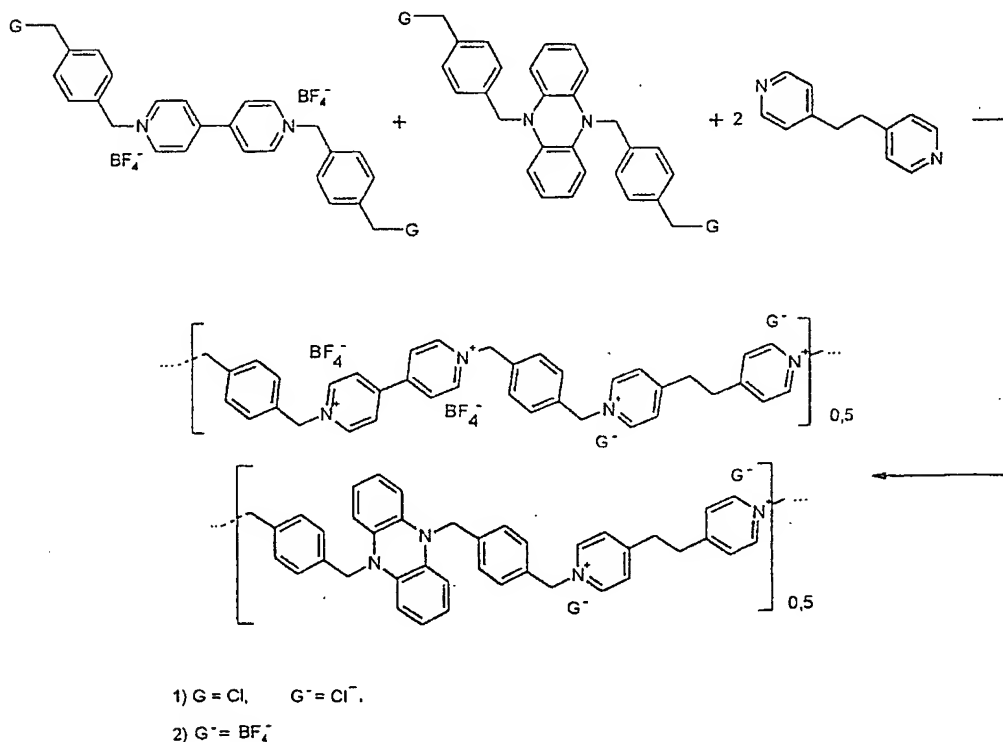
Analog wird das Polymer

2.4. B = m-(-CH₂-C₆H₄-CH₂-); G⁻ = BF₄⁻ auf der Basis von Monomer 1.4 hergestellt.

In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 10 wird für das Polymer 2.4 eine graublaue Färbung mit Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm erzielt.

Alle anderen Polymere des Beispiels 3 zeigen bei diesen Bedingungen ähnliche blaugrüne Färbung mit mehreren Absorptionmaxima, die zwei stärkste von denen liegen in den Bereichen 455-490 nm und 590-620 nm.

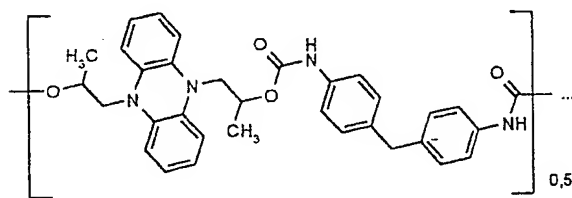
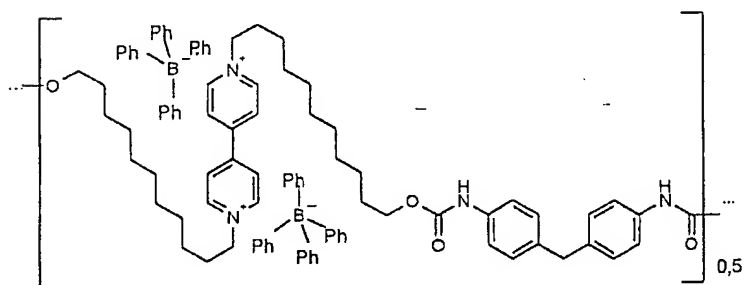
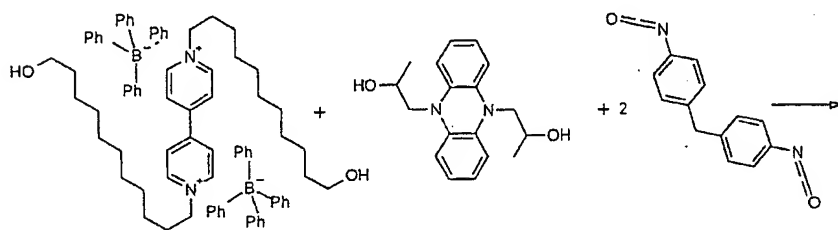
2.5. 1.0 g (0,00217 mol) Monomer 1.3, 1,32 g (0,00217 mol) Monomer 1.10 und 0,801 g (0,00435 mol) 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan werden in 10 ml DMF 4 h unter Argonatmosphäre bei 80°C gerührt:



Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockene eingedunstet und weiter 2.1 analog bearbeitet. Ausbeute 0,9 g.

2.6. 5,72 g (0,005 mol) Monomer 1.13, 1,5 g (0,005 mol) Monomer 1.7 und 2,52 g (0,01 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) werden in 15 ml DMF bei 80°C unter Argonatmosphäre 48 h gerührt.

5

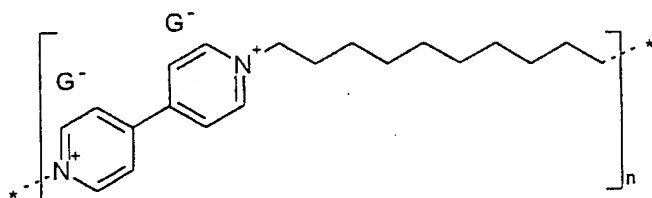


10

Die Reaktionsmischung wird im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird dreimal mit Methanol aufgeköcht, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute beträgt 7,78 g.

2.7. wird analog 2.6 aus den Monomeren 1.12 und 1.7 hergestellt. Ausbeute: 66,8% d.Th.

- 55a -

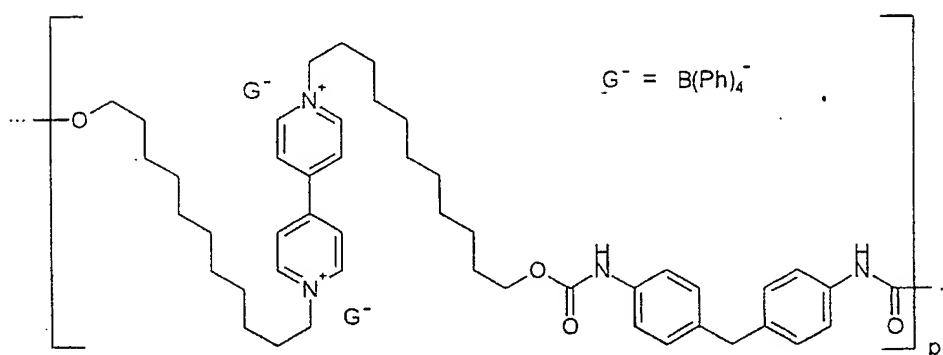
Beispiel 3 Synthese der Polymeren3.1. $G^- = BF_4^-$:

9,4 g (0,06 mol) 4,4'-Bipyridin und 18 g (0,06 mol) 1, 10- Dibromdecan werden in 30 ml Diethylenglykol bei 190°C unter Argonatmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt, mit 300 ml Dioxan versetzt und 30 min mit Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt und in 100 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wird in die Lösung von 60 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat in 600 ml Methanol unter gutem Rühren zuge tropft. Ein Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,0 g.

In einer elektrochromen Vorrichtung gemäß Beispiel 5 wird für das Polymer 3.1 in einer Lösung mit 5,10-Dimethyl-5,10-Dihydrophenazin eine blaugrüne Färbung mit Absorptionsmaxima bei 435, 450, 462, 570, 604, 660 nm erzielt.

Alle anderen Polymere des Beispiels 3 zeigen bei diesen Bedingungen ähnliche blaugrüne Färbung mit mehreren Absorptionmaxima, die beiden intensivsten liegen in den Bereichen 455-490 nm und 590-620 nm.

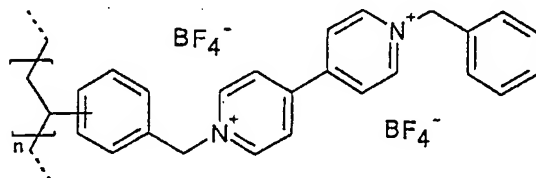
3.2. Ein Polymer folgender Struktur:



wird aus 3 g (0,00264 mol) Monomer 1.13 und 0,66 g (0,00264 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) analog 2.6 hergestellt. Ausbeute beträgt 3,3 g.

- 3.3. Ein Polymer mit $G^- = \text{BF}_4^-$ wird aus 5,45 g (0,0081 mol) Monomer 1.12 und 2,03 g (0,0081 mol) 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) analog 3.2 hergestellt. Die Ausbeute beträgt 2,2 g.

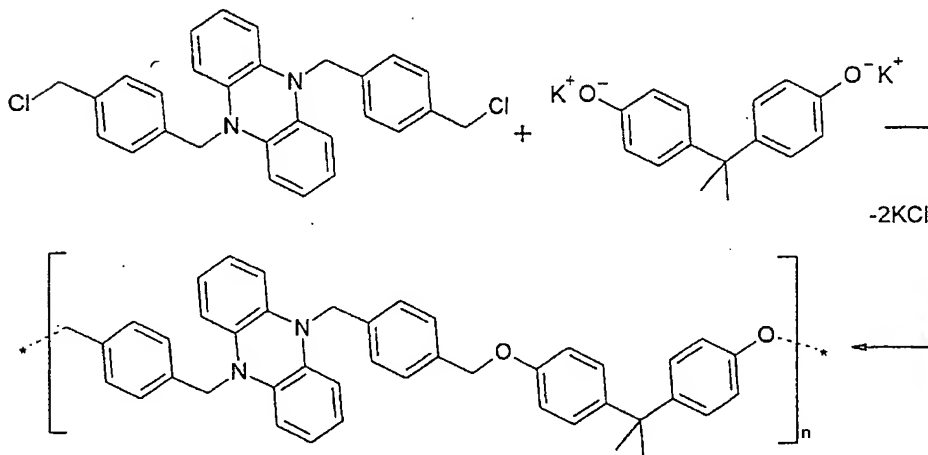
- 5 3.4. $G^- = \text{BF}_4^-$:



- 10 1.0 g Monomer 1.18 und 0,05 g α, α' -Azo-isobutyronitril werden in 10 ml DMF bei 70°C unter Argon-Atmosphäre 48 h gerührt und im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird dreimal mit Methanol aufgeköcht, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,09 g.

Beispiel 4 Synthese der Polymeren

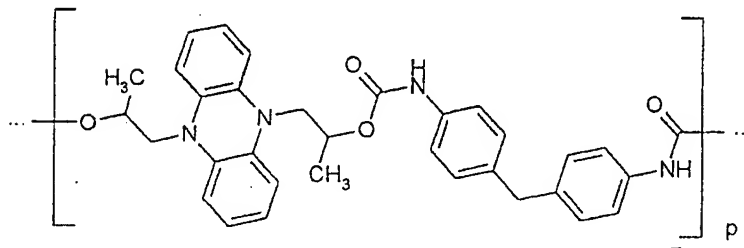
- 15 4.1. 2 g (0,00435 mol) Monomer 1.3 und 1,325g (0,00435 mol) 4,4'-Isopropylidenediphenol Dikaliumsalz:



werden in 6 ml 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon bei 110°C unter Argon-Atmosphäre 4 h gerührt, abgekühlt und mit 200 ml Wasser versetzt. Der Niederschlag wird von der Lösung abgetrennt, in Methanol mehrmals mit Rückfluß gekocht und in Hochvakuum bei 150°C 2h getrocknet.

5 Ausbeute: 0,65 g.

4.2. Das Polymer folgender Struktur:



10

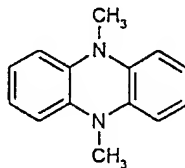
wird aus Monomer 1.7 und 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) 3.2 analog hergestellt. Ausbeute: 43% d.Th.

Beispiel 5

15

Es wurde eine elektrochrome Zelle aus zwei ITO-beschichteten Glasplatten und einem Dichtungsring (Dicke 0.2 mm) gebaut, wie sie in US-A 4,902,108 in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben ist. Sie wurde über eine Öffnung in dem Dichtungsring befüllt mit einer Lösung von 94 mg der polymeren elektrochromen Verbindung 3.1 und von 42 mg des Dihydrophenazins der Formel

20



25 in 10 ml wasserfreiem Propylencarbonat. Die Farbe der Lösung in der Zelle war blaßgelb. Nach Anlegen einer Spannung von 0.9 V färbte sich die Lösung rasch tief

blaugrün, nach Abschalten der Stromzufuhr entfärbte sich der Zellinhalt innerhalb von ca. 30 s wieder und resultierte in dem ursprünglichen Bläßgelb. Mehr als 100 000 solcher Schaltzyklen wurden ohne irgendwelche Veränderungen überstanden.

- 5 Die blaugrüne Färbung zeigte Absorptionmaxima bei 435, 450, 462, 570, 604, 660 nm.

Wenn die Glasscheibe gegenüber der ITO-beschichteten Seite versilbert war, erhielt man einen verdunkelbaren Spiegel.

10

Beispiel 6

- Es wurde wie in Beispiel 5 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstelle von Polymer 3.1 Polymer 3.3 genommen wurde. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 0,9 V färbte sich der blaßgelbe Zellinhalt rasch intensiv grünlich blau. Diese Farbe verschwand nach dem Abschalten der Spannung wieder, wobei ein Kurzschließen der Zelle zu einer rascheren Entfärbung führte.
- 15

Beispiel 7

20

Es wurde eine elektrochrome Zelle aus zwei ITO-beschichteten Glasplatten gebaut. Dies geschah mit einem geeigneten Kleber als Dichtmaterial, in den der Abstandhalter (fein gemahlener Quarzsand mit definierter Verteilung des Korndurchmessers $d(\text{max.}) = 200 \mu\text{m}$) eingerührt war.

25

- Die Befüllung der Zelle mit einer Lösung, die 0,02 molar an der polymeren elektrochromen Verbindung 2.7 in wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) war, erfolgte unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox. Der Verschuß der Zelle erfolgte ebenfalls in der Glovebox mit einem geeigneten Dichtmaterial. Der Zellinhalt war vor dem Anlegen einer Spannung blaßgelb bis farblos. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung von 0,9 V färbte sich der Zellinhalt rasch intensiv grünlich blau. Diese Farbe verschwand nach dem Abschalten der Spannung wieder, wobei ein Kurzschließen der
- 30

Zelle zu einer rascheren Entfärbung führte. Der Endzustand der Zellfärbung war dann wieder blaßgelb, wie zu Beginn.

Beispiel 8

5

Es wurde wie in Beispiel 7 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstatt des Polymers 2.7 Polymer 2.6 genommen wurde. Die Farbänderung des Zellinhaltes ist nach dem Anlegen und nach dem Abschalten einer Gleichspannung von 0,9 V analog Beispiel 7.

10

Beispiel 9

Es wurde wie in Beispiel 7 beschrieben ein Versuch gemacht, wobei anstatt 0,02 molarer Lösung des Polymers 2.7 eine Lösung von zwei Polymeren 3.3 und 4.2 (jedes in 0,01 molar) genommen wurde. Die Farbänderung des Zellinhaltes ist nach dem Anlegen und nach dem Abschalten einer Gleichspannung von 0,9 V analog Beispiel 7.

15

Beispiel 10

20 Es wurde eine elektrochrome Anzeigevorrichtung (Display) gebaut.

Eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Widerstand $12 \Omega/\square$) wurde mit einem handelsüblichen Photolack, z.B. [®]Positiv 20 (Kontakt Chemie, Iffezheim) auf der beschichteten Seite besprüht und im Dunkeln bei 50 bis 70°C während 1 h getrocknet.

25 Dann wurde die Lackschicht mit einer Folie bedeckt, die gemäß Fig. 1 schwarze Segmente in einer transparenten Umgebung enthielt. Diese Folie wurde gemäß einer am Computer hergestellten Vorlage mit einem Laserdrucker bedruckt. Durch diese Folie wurde nun die Photolackschicht mit UV-Licht (aus einer Quecksilberlampe, z.B. [®]HBO 200W/2 (Osram) oder aus einer Xenon-Hochdrucklampe [®]XBO 75W/2 (Osram) während 1 bis 5 min belichtet. Die Folie wurde entfernt und die Lackschicht
30 in einem Natronlaugebad (7 g Natriumhydroxid pro Liter Wasser) so behandelt, daß die unbelichteten Stellen abgespült wurden. Nun wurde die so vorbereitete Glasplatte

in ein Bad aus 67 g $\text{FeCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 6 g $\text{SnCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 104 ml Wasser und 113 ml 37-gew.-proz. Salzsäure gelegt, wodurch die ITO-Schicht an den lackfreien, ehemals unbelichteten Stellen abgelöst wurde. Die verbliebene Lackschicht wurde mit Aceton entfernt. Man erhielt eine Glasplatte (1), die Segmente (4), Leiterverbindungen (3) und Kontakte (2) trug.

Aus einer 0.05 mm dicken Polyethylenfolie wurde ein rechteckiger Ring ausgeschnitten. An einer seiner Längsseiten wurde ein etwa 1-2 cm langes Stück entfernt (5). Diese Folie wurde nun auf die mit ITO beschichtete Seite einer zweiten Glasplatte (7) gelegt. Außerhalb der Folie - mit Ausnahme der Öffnung (6) - wurde ein Zweikomponentenkleber, beispielsweise UHU® plus endfest 300 (UHU GmbH, Bühl) aufgestrichen. Nun wurde die wie oben beschrieben hergestellte geätzte Glasplatte (1) so auf die Folie gelegt, daß die ITO-Schicht auf der Seite der Folie lag (s. Abbildung 2). Man ließ nun den Zweikomponentenkleber aushärten, eventuell durch leichtes Erwärmen auf ca. 40 °C.

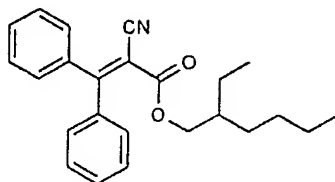
Nun wurde die Zelle unter Stickstoffatmosphäre mit einer Lösung aus 572 mg der polymeren elektrochromen Substanz 2.4 in 10 ml wasserfreiem Propylencarbonat über die Öffnung (6) befüllt, beispielsweise mit Hilfe einer feinen Pipette oder durch Einziehen der Lösung im Vakuum. Die Einfüllöffnung (6) wurde nun mit einem passenden Stück Polyethylenfolie gefüllt und mit Zweikomponentenkleber dicht verschlossen.

Durch Anlegen einer Spannung von 0.9 V an die Kontakte (2) der Segmente (Minuspol) und die nichtgeätzte zweite Platte (7) (Pluspol) bildete sich während 2 s ein tief graublaues Bild der kontaktierten Segmente aus. Es konnten so alle mittels 7 Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern graublau auf blaßgelbem Untergrund dargestellt werden. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild während einiger Sekunden wieder. Die Segmente wurden kantenscharf abgebildet. Auch nach mehrstündigem Dauerbetrieb in senkrechter Stellung der elektrochromen Anzeigevorrichtung waren die Segmente gleichmäßig gefärbt und zeigten scharfe Kanten.

Mehr als 100 000 solcher Schaltcyclen wurden ohne Veränderung überstanden. Die graublaue Färbung zeigte Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm.

5 **Beispiel 11**

Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch wurden der elektrochromen Lösung 1,44 g des UV-Absorbers der Formel



10

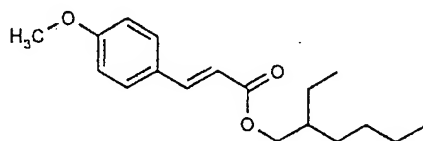
zugesezt. Das Verhalten der Zelle beim Ein- und Ausschalten des Stromes blieb unverändert. Während die Zelle nach Beispiel 5 nach 14 Tagen Belichtung im Xenontester im ausgeschalteten Zustand bereits braun verfärbt war, blieb diese Zelle unter gleichen Bedingungen farblich und in ihrer Funktion völlig unverändert.

15

Beispiel 12

Beispiel 10 wurde wiederholt, jedoch wurden der elektrochromen Lösung 1,16 g des UV-Absorbers der Formel

20



zugesezt. Das Verhalten der Anzeigevorrichtung beim Ein- und Ausschalten des Stromes blieb unverändert. Während die Zelle nach Beispiel 10 nach 14 Tagen Belichtung im Xenontester im ausgeschalteten Zustand bereits braun verfärbt war,

25

blieb diese Zelle unter gleichen Bedingungen farblich und in ihrer Funktion völlig unverändert.

Beispiel 13

5

Es wurde wie in Beispiel 6 beschrieben eine mit ITO beschichtete Glasplatte geätzt. Man erhielt eine Glasplatte (1), die Segmente (4), Leiterverbindungen (3) und Kontakte (2) trug.

- 10 Eine zweite mit ITO beschichtete Glasplatte (7) wurde unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Glovebox mit einer 30 gew.-proz. Lösung des in Beispiel 6 benutzten elektrochromen Polymeren in Dimethylformamid auf der mit ITO beschichteten Seite auf etwa $\frac{3}{4}$ der Fläche gleichmäßig bestrichen. Ebenfalls in der Glovebox wurde die Platte (1) mit ihrer geätzten Seite auf diesen Lösungsauftrag aufgelegt, so daß die beiden
- 15 Platten wie in Fig. 2 gezeigt aufeinander zu liegen kamen. Die beiden Platten wurden nun mit der Hand kräftig aufeinander gepreßt und leicht gegeneinander verrieben, so daß eventuell eingeschlossene Luftblasen entweichen konnten. Dabei wurde ein Teil der viskosen Lösung herausgepreßt und sorgsam mit einem Tissue-Papier abgewischt. Die Schichtdicke der Lösungsschicht zwischen den beiden Platten betrug nun 30 μm .
- 20 In der Glovebox wurden nun mit einer Heißklebepistole [®]Pattex Supermatic (Henkel KGaA, Düsseldorf) die vier Kanten der zwischen den Platten (1) und (7) eingesperrten Lösungsschicht versiegelt. Anschließend wurde die ausgehärtete Heißklebernaht mit einem Epoxi-Kleber [®]Körapox 735 (Kömmerling, Pirmasenz) umhüllt und somit mechanisch stabilisiert. Die Aushärtung des Epoxi-Klebers erfolgte bei
- 25 Raumtemperatur über Nacht.

Man erhielt so eine Zelle, die der des Beispiels 10 ähnlich war, aber mit geringerem Schichtabstand.

- 30 Durch Anlegen einer Spannung von 1.2 V an die Kontakte (2) der Segmente (Minuspol) und die nichtgeätzte zweite Platte (7) (Pluspol) bildete sich innerhalb 1 s ein tief blaugraues Bild der kontaktierten Segmente aus. Es konnten so alle mittels 7

Segmenten darstellbaren Buchstaben und Ziffern blaugrau auf blaßgelbem Untergrund dargestellt werden. Durch Abschalten der Spannung und Kurzschließen der Kontakte verschwand das Bild innerhalb 1 s wieder. Die Segmente wurden kantenscharf abgebildet. Auch nach mehrstündigem Dauerbetrieb in senkrechter Stellung der
5 elektrochromen Anzeigevorrichtung waren die Segmente gleichmäßig gefärbt und zeigten scharfe Kanten.

Mehr als 10 000 solcher Schaltcyclen wurden ohne Veränderung überstanden. Die blaugraue Färbung zeigte Absorptionsmaxima bei 453, 482, 565, 606, 662 nm.

10

Beispiel 14

Zwei mit ITO beschichtete Platten (Widerstand $12 \Omega/\square$) im Format $5 \times 5 \text{ cm}^2$ wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in der Glovebox mit einer 0.075-molaren Lösung des in
15 Beispiel 6 verwendeten elektrochromen Polymeren in Dimethylformamid auf der ITO-Seite auf etwa $\frac{3}{4}$ der Fläche gleichmäßig bestrichen und exakt waagrecht gelagert. Während 4-5 h verdunstete das Lösungsmittel in der Stickstoffatmosphäre komplett und man erhielt einen blaßgelben, transparenten Überzug des elektrochromen Polymeren auf den Platten. Nun wurden in der Glovebox auf eine dieser Beschichtungen 5
20 Tropfen einer 25 gew.-proz. Lithiumperchloratlösung in Acetonitril aufgetragen. Die zweite Platte wurde mit ihrer beschichteten Seite so auf diese Lösung aufgelegt, daß die mit dem Polymeren beschichteten Flächen übereinander zu liegen kamen und die nicht beschichteten Flächen nach je einer Seite frei abstehen. Die Platten wurden nun zusammengedrückt und die austretende Lösung mit einem Tissue-Tuch abgewischt.
25 Der Abstand zwischen den beiden mit ITO beschichteten Glasplatten betrug nun $10 \mu\text{m}$. Wie in Beispiel 13 beschrieben wurde nun die Vorrichtung an den vier Kanten mit Heißkleber abgedichtet und mit Epoxi-Kleber gesichert.

Man erhielt so eine elektrochrome Vorrichtung. Durch Anlegen einer Spannung von
30 1.5 V an die beiden abstehenden, nicht beschichteten Flächen der beiden Platten erhielt man während 1-2 s eine intensive flächige blaugraue Einfärbung, die nach Abschalten der Spannung und Kurzschluß während 1-2 s wieder vollständig verschwand.

Patentansprüche

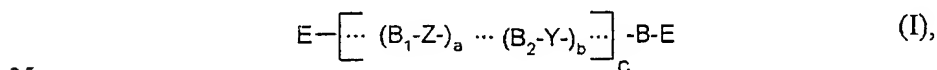
1. Elektrochromes System, enthaltend

- 5 - mindestens einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten
 RED₁, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX₁ übergeht,
 und
- 10 - mindestens einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substi-
 tuenten OX₂, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED₂
 übergeht,

15 wobei mit mindestens einer Elektronenabgabe bzw. Elektronenaufnahme eine
 Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer
 farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist
 und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte
 Form zurückgebildet wird,

20 dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Substituenten RED₁ oder
 OX₂ in einem löslichen Polymer kovalent gebunden ist.

2. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Polymer der Formel (I) genügt



worin

30 die Einheiten -B₁-Z- und -B₂-Y- alternierend, statistisch oder blockweise
 miteinander verknüpft sind,

Y und Z unabhängig voneinander ein Rest RED_1 oder OX_2 ist, wobei

OX_2 für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED_2 übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

RED_1 für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX_1 übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

B für B_1 oder B_2 steht,

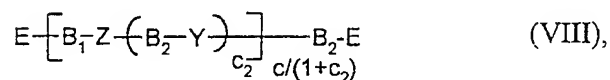
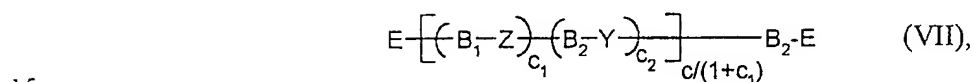
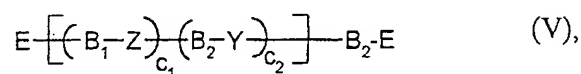
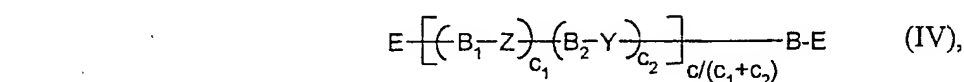
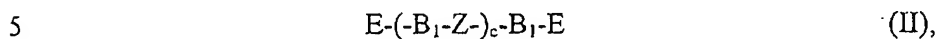
B_1 und B_2 gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,

E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

a und b für die Molenbrüche der Monomereinheiten $-B_1-Z-$ und $-B_2-Y-$ stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei $a = 1-b$ ist,

c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad c_n steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen c_n und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad c_w (Polymolaritätsindex) $Q = c_w/c_n$ zwischen 1,1 und 100 liegt.

3. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Polymer ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln (II) bis (VIII)



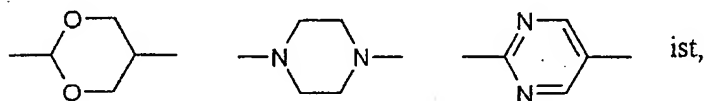
20 wobei B, B₁, B₂, E, Y, Z, c, a und b die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und c₁ und c₂ einen mittleren Polymerisationsgrad darstellen, wobei (c₁ + c₂) ≤ 1 ist.

4. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß B₁ und B₂ unabhängig voneinander O, -CH₂-, -(CH₂)_n- oder
25 -[Y¹_s-(CH₂)_m-Y²-(CH₂)_e-Y³]_o-(CH₂)_p-Y⁴_q- ist, wobei

Y¹ bis Y⁴ unabhängig voneinander O, S, NR¹⁹, COO, OCO, CONH,

OCONH , NHCONH , C(=O) , OC(=O)O , $-\text{CH=CH}-$ (*trans*- und *cis*),
 $-\text{CH}_2-\text{CH=CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$, (C_4-C_7) -Cycloalkandiyl, $(\text{C}_6-\text{C}_{12})$ -
 Arylen oder (C_7-C_4) -Arylalkylen, insbesondere p- und m-Dimethylen-
 phenylen oder ein heterocyclischer Rest der Struktur

5



n eine ganze Zahl von 1 bis 16 ist,

10

m und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 12 sind,

o eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist und

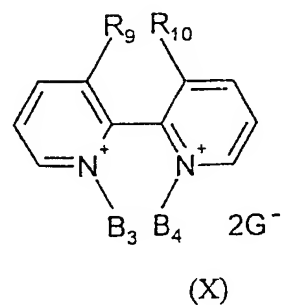
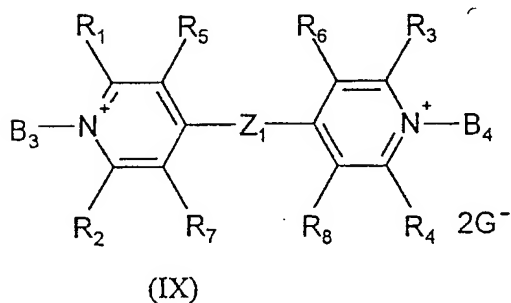
q und s unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

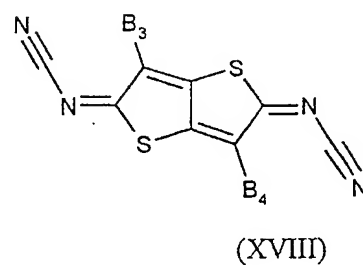
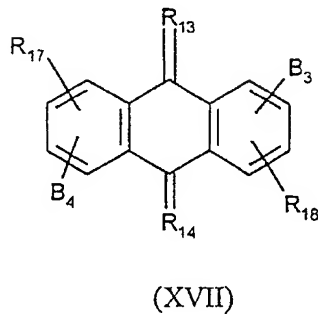
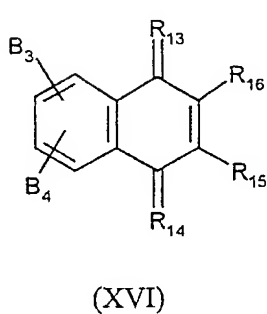
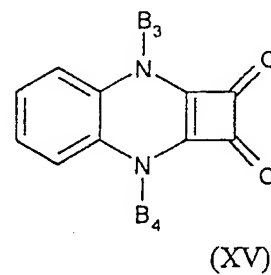
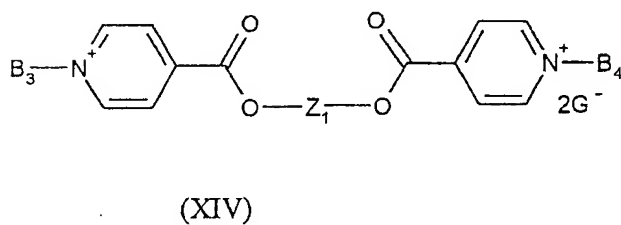
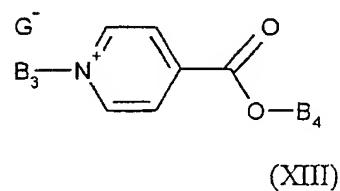
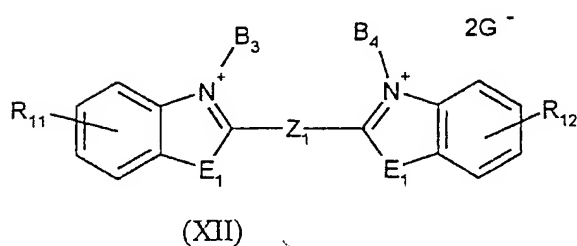
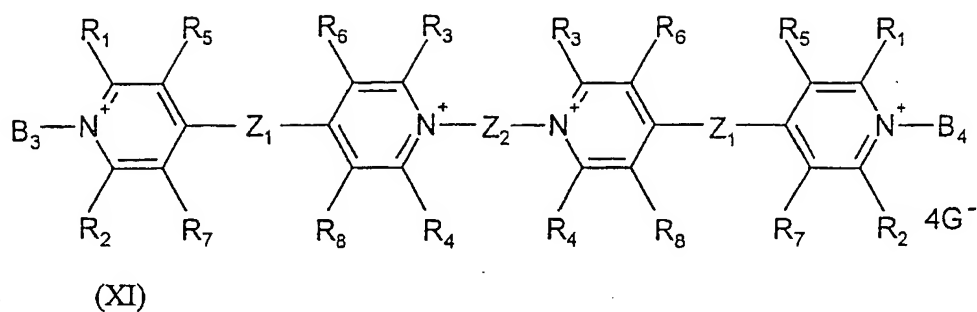
15

5. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Polymeren der Formeln (I) - (VIII)

20

mindestens eine Substanz OX_2 ausgewählt aus den Formeln (IX) bis (XVIII)





enthalten ist, worin

R_1 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl sind,

R_5 und R_6 oder R_7 und R_8 Wasserstoff oder gemeinsam eine $-(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_3-$ Brücke sind,

5 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ oder $-CH=CH-$ Brücke sind,

R_{11} , R_{12} , R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl sind,

10 R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander O, N-CN, $C(CN)_2$ oder N- (C_6C_{10}) -Aryl- sind,

15 R_{15} und R_{16} eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke ist,

E_1 ein O- oder S-Atom ist,

20 Z_1 eine direkte Bindung, $-CH=CH-$, $-C(CH_3)=CH-$, $-C(CN)=CH-$, $-CCl=CCl-$, $-C(OH)=CH-$, $-CCl=CH-$, $-CH\equiv CH-$, $-CH=N-N=CH-$, $-C(CH_3)=N-N=C(CH_3)-$ oder $-CCl=N-N=CCl-$ ist,

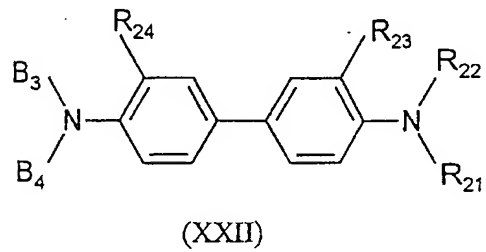
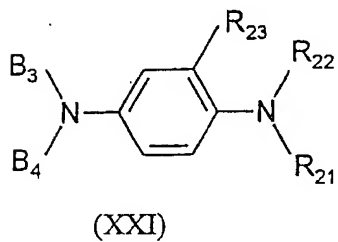
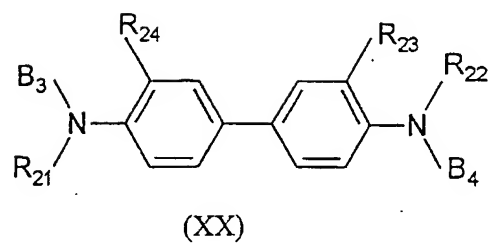
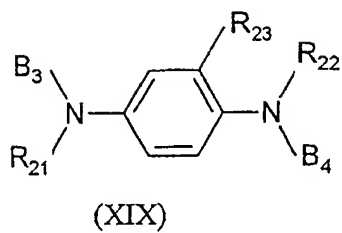
Z_2 $-(CH_2)_r-$, p oder m- $CH_2-C_6H_4-CH_2-$ ist,

25 r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

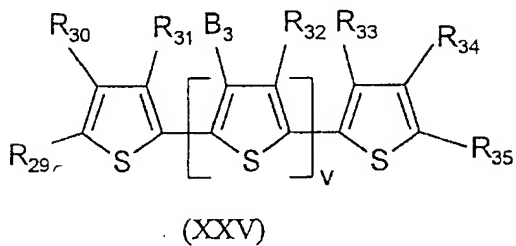
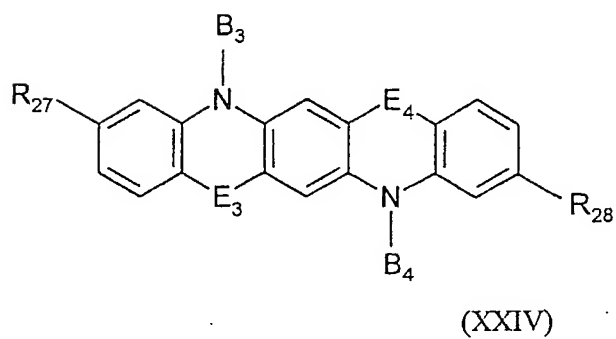
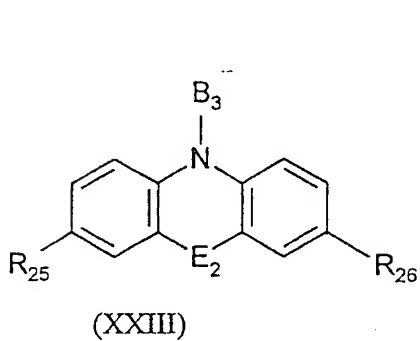
G^+ ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist; und/oder

- mindestens eine Substanz RED_1 ausgewählt aus den Formeln (XIX) bis (XXV)

30



5



10

enthalten ist, worin

15

R_{21} , und R_{22} (C_1 - C_8)-Alkyl, (C_2 - C_{12})-Alkenyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, (C_7 - C_{15})-Aralkyl oder (C_6 - C_{10})-Aryl sind,

R_{23} bis R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl sind,

5 R_{29} bis R_{35} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl sind, oder

R_{29} , R_{30} und R_{34} , R_{35} unabhängig voneinander gemeinsam eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke sind,

10

E_2 ein O- oder S-Atom oder die Gruppen $N-B_4$ oder $C(CH_3)_2$ ist,

E_3 und E_4 ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR_{36} sind,

15 R_{36} (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_8) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl ist und

v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

20 falls B_3 gleich B_4 ist, B_3 und B_4 gleich B_1 oder B_2 sind,

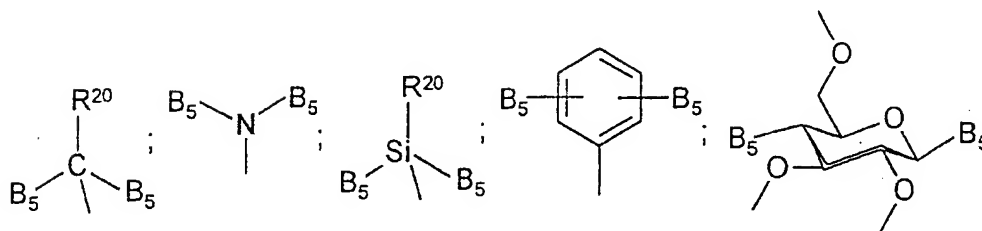
falls B_3 ungleich B_4 ist oder B_4 fehlt, B_3 $-[Y^1-(CH_2)_m-Y^2-(CH_2)_e-Y^3]_v-Y^4$ ist, wobei

25 Y^1 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, $C(=O)$, $OC(=O)O$, $-CH_2-CH=CH-$ (*trans*- und *cis*-), $-CH_2-C\equiv C-$, (C_4-C_7) -Cycloalkandiyl, (C_6-C_{12}) -Arylen oder (C_7-C_{14}) -Arylalkylen ist,

30 Y^2 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH, $-CH=CH-$ (*trans*- und *cis*-), $-C\equiv C-$, (C_4-C_7) -Cycloalkandiyl oder (C_6-C_{12}) -Arylen ist,

Y^3 O, NR^{19} COO, OCO, CONH oder (C_6-C_{12}) -Arylen ist und

Y^4 ausgewählt aus



ist,

wobei

B_5 B_1 oder B_2 ist und

R_{20} Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, (C_6-C_{10}) -Aryl, Halogen oder Cyano ist,

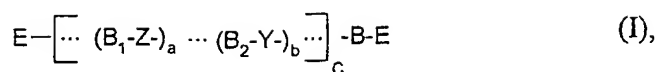
B_4 fehlt oder Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy-carbonyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist, und

B_1 und B_2 die in Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben.

6. Elektrochromes System gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein redox-inertes Lösungsmittel, ein oder mehrere inerte Leitsalze, Verdicker und/oder UV-Absorber enthält.

7. Elektrochrome Vorrichtung enthaltend das elektrochrome System gemäß Anspruch 1.

8. Lösliches Polymer der Formel I



worin

5

die Einheiten $-B_1-Z-$ und $-B_2-Y-$ alternierend, statistisch oder blockweise miteinander verknüpft sind,

Y und Z unabhängig voneinander ein Rest RED_1 oder OX_2 ist, wobei

10

OX_2 für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenaufnahme an einer Kathode in RED_2 übergeht, wobei mit der Elektronenaufnahme eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich jeweils die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

15

RED_1 für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht, der durch Elektronenabgabe an einer Anode in OX_1 übergeht, wobei mit der Elektronenabgabe eine Zunahme der Extinktion im sichtbaren Bereich des Spektrums von einer farblosen oder schwach gefärbten Form in eine gefärbte Form verbunden ist und wobei nach Ladungsausgleich die farblose bzw. schwach gefärbte Form zurückgebildet wird, und

20

B für B_1 oder B_2 steht,

B_1 und B_2 gleiche oder unterschiedliche Brückenglieder sind,

30

E eine Endgruppe der Polymerkette ist,

a und b für die Molenbrüche der Monomereinheiten $-B_1-Z-$ und $-B_2-Y-$ stehen, die beliebige Werte zwischen 0 und 1 aufweisen, wobei $a = 1-b$ ist,

- 5 c für einen zahlenmittleren Polymerisationsgrad c_n steht und 3 bis 200 000 beträgt, wobei das Verhältnis zwischen c_n und dem gewichtsmittleren Polymerisationsgrad c_w (Polymolaritätsindex) $Q = c_w/c_n$ zwischen 1,1 und 100 liegt.

- 10 9. Verfahren zur Herstellung der löslichen Polymere gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrere RED_1 und/oder OX_2 enthaltende Monomere der Formeln XXVI - XXVIII



15



- 20 worin

OX^2 für den Rest eines reversibel elektrochemisch reduzierbaren Redox-system steht, und

- 25 RED^1 für den Rest eines reversibel elektrochemisch oxidierbaren Redox-system steht,

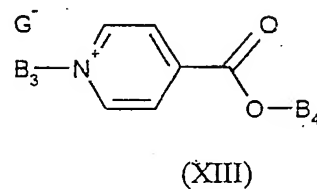
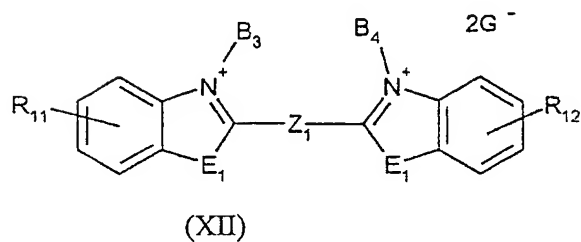
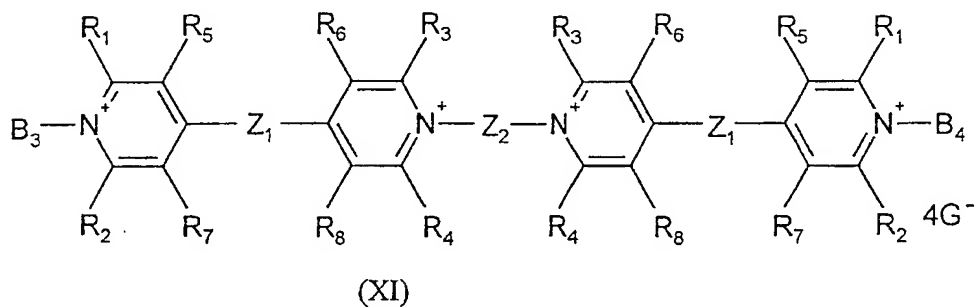
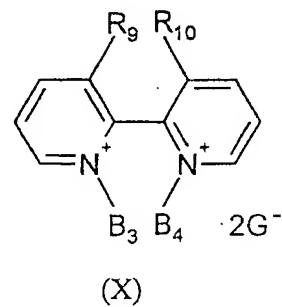
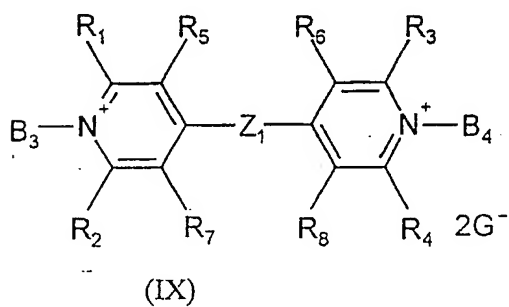
B^6, B^7, B^8 die Brückenglieder sind

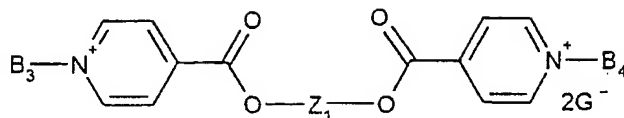
- 30 X^1 und X^2 jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition oder zur polymeranalogen Reaktion befähigte Gruppe steht,

einer Polymerisations-, Polykondensations-, Polyadditionsreaktion oder polymeranaloge Reaktion unterworfen werden.

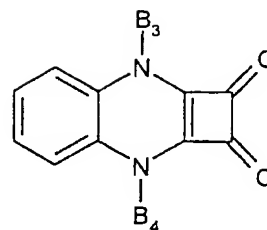
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in den Monomeren der Formeln XXVI bis XXVIII

OX² für einen Rest der Formeln IX bis XVIII steht,

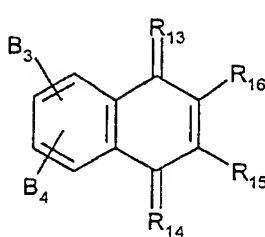




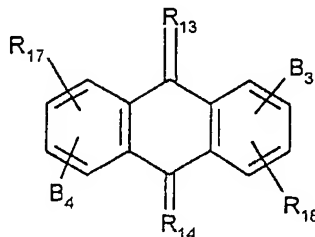
(XIV)



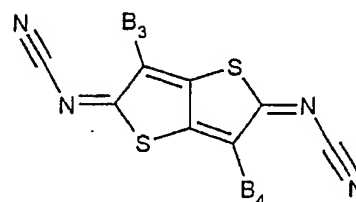
(XV)



(XVI)



(XVII)



(XVIII)

worin

R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₁₂)-Alkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₇-C₁₅)-Aralkyl oder (C₆-C₁₀)-Aryl sind,

R₅ und R₆ oder R₇ und R₈ Wasserstoff oder gemeinsam eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃- Brücke sind,

R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff oder paarweise eine -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃- oder -CH=CH-Brücke sind,

R₁₁, R₁₂, R₁₇ und R₁₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl sind,

R₁₃ und R₁₄ unabhängig voneinander O, N-CN, C(CN)₂ oder N-(C₆-C₁₀)-Aryl sind,

R₁₅ und R₁₆ eine -CH=CH-CH=CH-Brücke ist,

E_1 ein O- oder S-Atom ist,

Z_1 eine direkte Bindung, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CN})=\text{CH}-$, $-\text{CCl}=\text{CCl}-$,
 5 $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$, $-\text{CCl}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$,
 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ oder $-\text{CCl}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}-$ ist,

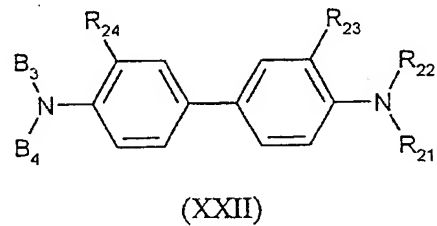
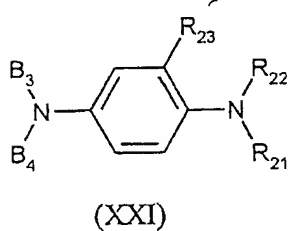
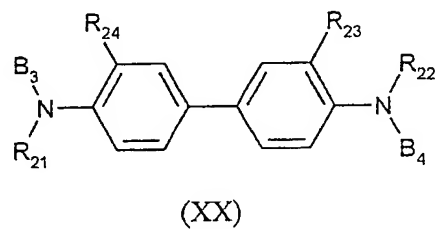
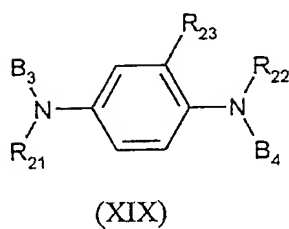
Z_2 $-(\text{CH}_2)_r$, p oder m- $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ ist,

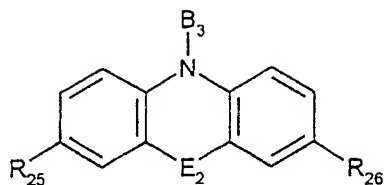
10 r eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und

G^- ein unter den Bedingungen redox-inertes, farbloses Anion ist,

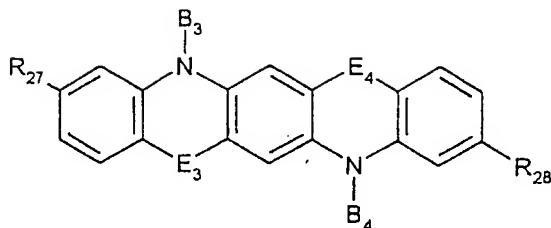
und

15 RED^I für einen Rest aus Verbindungen der Formeln XIX bis XXV steht,

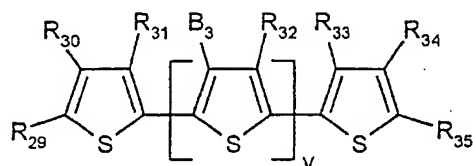




(XXIII)



(XXIV)



(XXV)

worin

R_{21} und R_{22} (C_1 - C_8)-Alkyl, (C_2 - C_{12})-Alkenyl, (C_3 - C_7)-Cycloalkyl, (C_7 - C_{15})-
Aralkyl oder (C_6 - C_{10})-Aryl sind,

R_{23} bis R_{28} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-
Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro oder (C_1 - C_4)-Alkoxycarbonyl
oder (C_6 - C_{10})-Aryl sind, und

R_{26} zusätzlich $NR^{37}R^{37}$ bedeuten,

R_{29} bis R_{35} unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1 - C_4)-Alkyl, (C_1 - C_4)-
Alkoxy, Cyano, (C_1 - C_4)-Alkoxycarbonyl oder (C_6 - C_{10})-Aryl sind, oder

R_{29} , R_{30} und R_{34} , R_{35} unabhängig voneinander gemeinsam eine $-(CH_2)_3$ -,
 $-(CH_2)_4$ - oder $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke sind,

E_2 ein O- oder S-Atom oder die Gruppen $N-B_4$, $C(CH_3)_2$, $C=O$ oder SO_2
ist,

E_3 und E_4 ein O- oder S-Atom oder die Gruppe NR_{36} sind,

R^{36} und R^{37} unabhängig voneinander (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_8) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl bedeuten und R^{36} zusätzlich Wasserstoff bedeutet oder

R^{36} und R^{37} in der Bedeutung von $NR^{36}R^{37}$ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann, und

R_{36} (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_8) -Alkenyl, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl ist,

v eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,

falls B_3 gleich B_4 ist, B_3 und B_4 gleich B_1 oder B_2 sind,

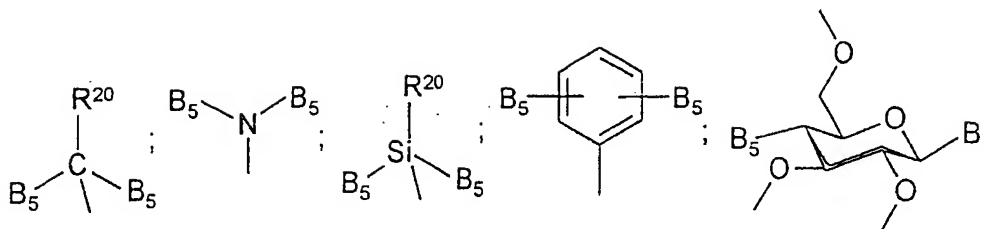
falls B_3 ungleich B_4 ist oder B_4 fehlt, B_3 $-[Y^1_s-(CH_2)_m-Y^2-(CH_2)_e-Y^3]_v-Y^4$ ist, wobei

Y^1 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH, OCONH, NHCONH, $C(=O)$, $OC(=O)O$, $-CH_2-CH=CH-$ (*trans*- und *cis*-), $-CH_2-C\equiv C-$, (C_4-C_7) -Cycloalkandiyl, (C_6-C_{12}) -Arylen oder (C_7-C_{14}) -Arylalkylen ist,

Y^2 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH, $-CH=CH-$ (*trans*- und *cis*-), $-C\equiv C-$, (C_4-C_7) -Cycloalkandiyl oder (C_6-C_{12}) -Arylen ist,

Y^3 O, NR^{19} , COO, OCO, CONH oder (C_6-C_{12}) -Arylen ist und

Y^4



ist,

5

wobei

B_5 B_1 oder B_2 ist und

10

R_{20} Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_6-C_{10}) -Aryl, Halogen oder Cyano ist,

B_4 fehlt oder Wasserstoff, (C_1-C_{18}) -Alkyl, (C_2-C_{12}) -Alkenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_3-C_7) -Cycloalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_7-C_{15}) -Aralkyl oder (C_6-C_{10}) -Aryl, Halogen, Cyano oder Nitro ist und

15

B_1 und B_2 die bei den Formeln I bis VIII angegebene Bedeutung haben,

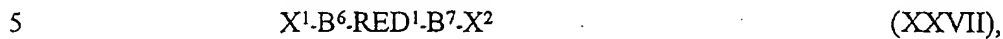
auf den Plätzen von B^3 und B^4 die Brückenglieder B^6 , B^7 und B^8 stehen,

20

X^1 und X^2 jeweils für Halogen, -OH, -O-, -COOH, -COO-
 (C_1-C_4) -Alkyl, -O-C(=O)- (C_1-C_4) -Alkyl, -COO-, -NH₂, -NH- (C_1-C_4) -
 Alkyl, -N=C=O, oder ein tertiäres Stickstoffatom, das drei gleiche oder
 verschiedene (C_1-C_{12}) -Alkyl-, (C_7-C_{15}) -Aralkyl-, (C_6-C_{10}) -Aryl-Substi-
 tuenten trägt oder ein Glied des 4- bis 7-atomaren Ringes ist, der auch
 25 weitere Heteroatome enthalten darf, oder

X^1 oder X^2 für eine C=C-Doppelbindung, eine -O-C(=O)-CH=CH₂ oder
 -O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂-Gruppe steht.

11. Elektrochrome Monomere der Formeln (XXVI bis XXVIII)



worin

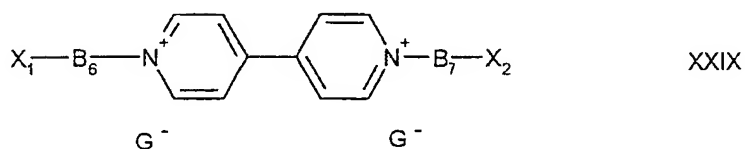
OX^2 für einen reversibel elektrochemisch reduzierbaren Substituenten steht,
und

RED^1 für einen reversibel elektrochemisch oxidierbaren Substituenten steht,
und

B^6, B^7, B^8 Brückenglieder sind

X^1 und X^2 jeweils für mindestens eine zur Polymerisation, Polykondensation
oder Polyaddition befähigte Gruppe stehen.

12. Elektrochrome Monomere gemäß Anspruch 11, die der Formel XXIX entsprechen



worin

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n-$ ist,

$X^1 = X^2 = -OH$ ist,

$n = 2 - 11$ ist,

5 G^- ausgewählt ist aus Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-),

10 oder

$B^6 = -(CH_2)_n$ mit $n = 2 - 11$ ist,

15 $B^7 = -(C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, substituiertes $-(C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, $(C_1-C_{18})\text{-Alkyl}$, $(C_1-C_{18})\text{-Alkenyl}$, $(C_7-C_{24})\text{-Aralkyl}$,

$X^1 = -OH$ ist und

X^2 fehlt und

20

G^- ausgewählt ist aus der Gruppe Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyanotriphenylborat, Perchlorat, Dodecylsulfonat, Hexadecylsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-),

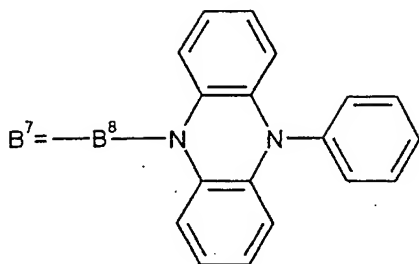
25

oder

$B^6 = o, m, p\text{-}C_6H_4\text{-CH}_2\text{-}$ oder ein Gemisch der Isomeren ist,

30

$X^1 = -CH=CH_2$ ist,



ist,

5 X^2 fehlt

und

$B^8 = -(CH_2)_n-$ ist,

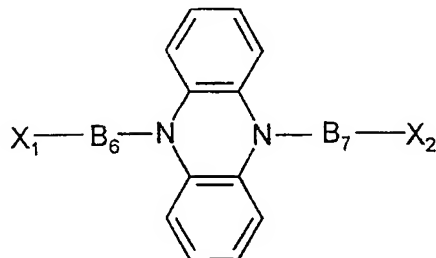
10

$n = 2 - 18$ ist oder

$B^8 = o, m \text{ oder } p\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2-$ ist

15 G^- ausgewählt ist aus Halogenid, Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Cyano-triphenylborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, 7,8- oder 7,9-Dicarba-nido-undecaborat (1-).

20 13. Elektrochrome Monomere gemäß Anspruch 11, die der Formel XXX entsprechen



XXX

worin

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$ - mit $n = 2 - 18$ ist,

5 $B^6 = B^7 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ - oder o, m oder p- $CH_2-C_6H_4-CH_2$ - ist,

und $X^1 = X^2 = \text{Halogen}$ ist,

oder

10

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n$ - mit $n = 2 - 18$ ist, oder

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ - ist, oder

15

o, m oder p- $CH_2-C_6H_4-CH_2$ - ist,

$X^1 = X^2 = -O-C(=O)-(C_1-C_4)\text{-Alkyl}$ oder $-O-C(=O)-CH=CH_2$ oder
 $-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$

20

oder

$B^6 = -(CH_2)_n$ - mit $n = 2 - 18$ ist,

$B^7 = -Ph$ ist,

25

$X^1 = -O-C(=O)-CH=CH_2$ oder $-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ ist und

X^2 fehlt, oder

30

$B^6 = -(CH_2)_n$ mit $n = 2 - 11$ ist,

$B^7 = (C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, substituiertes $(C_6-C_{10})\text{-Aryl}$, $(C_1-C_{18})\text{-Alkyl}$, (C_7-C_{24})
 Aralkyl,

$X^1 = -OH_2$ ist und

X^2 fehlt.

5

$B^6 = B^7 = -(CH_2)_n-$ mit $n = 3 - 11$ ist,

und $X^1 = X^2 = -OH$ ist, oder

10

$B^6 = B^7 = -CH_2-CH(C_nH_{2n+1})-$ mit $n = 1 - 18$ ist,

und $X^1 = X^2 = -OH$ ist.

15

14. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei primäre oder sekundäre OH-Gruppen besitzen, mit aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten polykondensiert werden.

20

15. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei primäre Halogen-Gruppen besitzen, mit aliphatischen oder aromatischen Verbindungen, die zwei tertiäre Stickstoffatome besitzen, die ihrerseits drei gleiche oder verschiedene (C_1-C_{12}) -Alkyl-, (C_7-C_{15}) -Aralkyl-, (C_6-C_{10}) -Aryl-Substituenten tragen oder die Glieder der 4- bis 7-atomaren Ringe sind, polyaddiert werden.

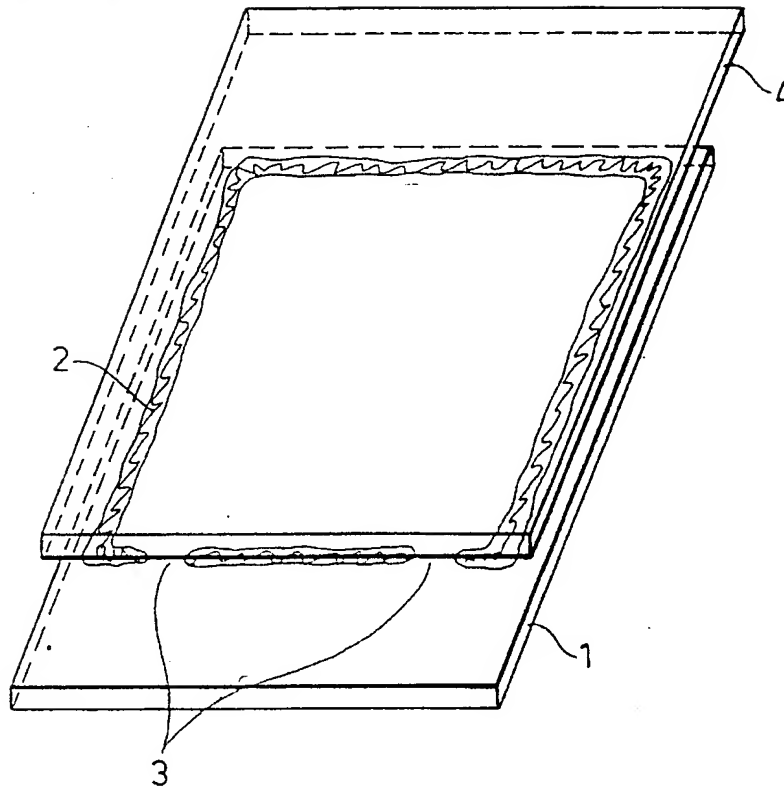
25

16. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die mindestens eine $C=C$ -Doppelbindung besitzen, durch radikalische Polymerisation polymerisiert werden.

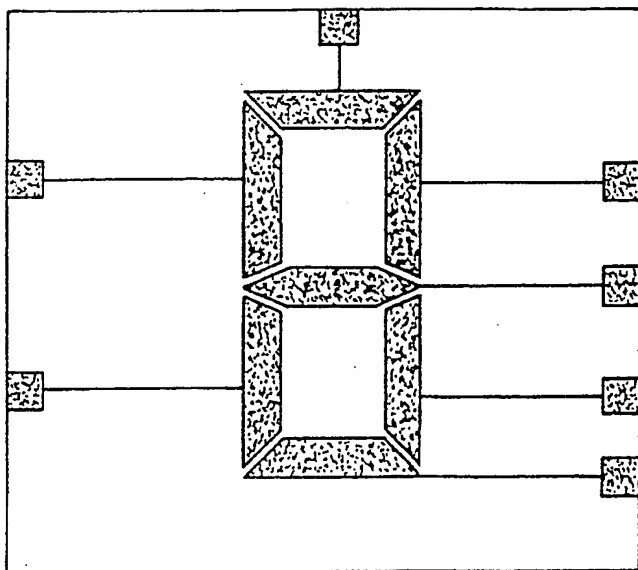
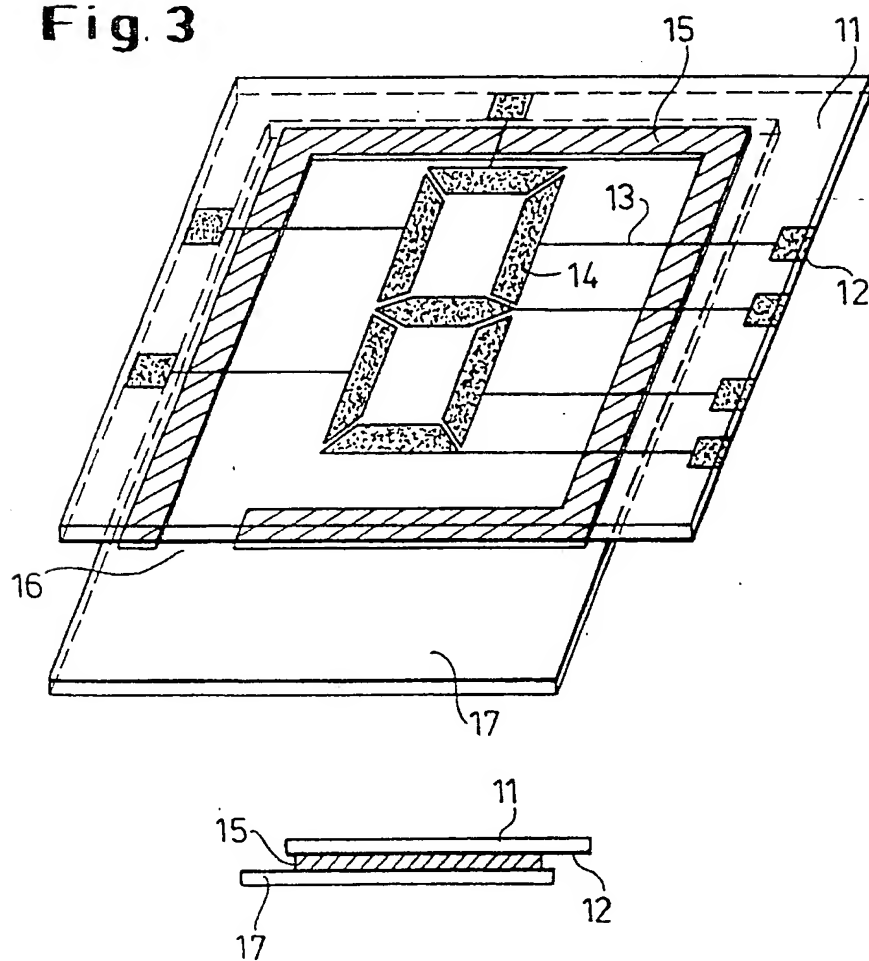
30

17. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochromen Monomeren, die zwei OH-Gruppen besitzen, mit Dicarbonsäuredichloriden polykondensiert werden.

18. Lösung, enthaltend ein dipolar aprotisches Lösemittel und ein darin gelöstes Polymer gemäß Anspruch 8.
19. Folien oder Beschichtungen, die die Polymeren gemäß Anspruch 8 enthalten.
- 5 20. Elektrochrome Vorrichtung, die Folien oder Beschichtungen gemäß Anspruch 19 enthält.

Fig. 1

2/2

Fig. 2**Fig. 3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K9/02 G02F1/15

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K G02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MARGERUM, LAWRENCE D. ET AL: "Selective incorporation of pendant redox sites into preformed polymers" J. PHYS. CHEM. (1986), 90(12), 2696-702 CODEN: JPCHAX;ISSN: 0022-3654, XP002081128 see page 2696, column 1 - page 2697, column 1; figures I,II; table I	1-5, 8-10,18, 19
X	ASHTON, PETER R. ET AL: "Self-Assembly, Spectroscopic, and Electrochemical Properties of 'n' Rotaxanes" J. AM. CHEM. SOC. (1996), 118(21), 4931-4951 CODEN: JACSAT;ISSN: 0002-7863, XP002081129 Schema 4 see figure 4	8-12,15, 18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 1998

Date of mailing of the international search report

28/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int .ional Application No

PCT/EP 98/03862

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 088 (C-276), 17 April 1985 & JP 59 217789 A (NIHON DENSHI KOGYO SHINKOU KIYOKAI; OTHERS: 01), 7 December 1984	8-11
A	see abstract ----	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8548 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 85-298649 XP002081130 & JP 59 217791 A (JAPAN ELTRN IND PROMOTIO), 7 December 1984	8-11
A	see abstract ----	1
X	EP 0 319 156 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7 June 1989	8-11
A	see page 1, line 1 - page 6, line 6 ----	1
X	EP 0 196 497 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 8 October 1986 see page 1, line 1 - page 3, line 20 ----	8-11
A	EP 0 612 826 A (DONNELLY CORP) 31 August 1994 see page 1, line 1 - page 4, line 50 ----	1-20
A	WO 94 23333 A (IGEN INC) 13 October 1994 cited in the application see page 1, line 1 - page 10, line 35 ----	1-20
A	WO 96 03475 A (GENTEX CORP) 8 February 1996 see page 1, line 1 - page 10, line 16 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03862

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0319156 A	07-06-1989	US 4841021 A	20-06-1989
		JP 1188527 A	27-07-1989
		US 4898923 A	06-02-1990
EP 0196497 A	08-10-1986	JP 61204224 A	10-09-1986
		US 4656245 A	07-04-1987
EP 0612826 A	31-08-1994	JP 7070218 A	14-03-1995
WO 9423333 A	13-10-1994	US 5457564 A	10-10-1995
		AU 6700294 A	24-10-1994
		CA 2159914 A	13-10-1994
		EP 0698226 A	28-02-1996
		JP 2788121 B	20-08-1998
		JP 8509819 T	15-10-1996
WO 9603475 A	08-02-1996	US 5679283 A	21-10-1997
		AU 3359495 A	22-02-1996
		EP 0772661 A	14-05-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03862

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09K9/02 G02F1/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K G02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MARGERUM, LAWRENCE D. ET AL: "Selective incorporation of pendant redox sites into preformed polymers" J. PHYS. CHEM. (1986), 90(12), 2696-702 CODEN: JPCHAX; ISSN: 0022-3654, XP002081128 siehe Seite 2696, Spalte 1 - Seite 2697, Spalte 1; Abbildungen I, II; Tabelle I	1-5, 8-10, 18, 19
X	ASHTON, PETER R. ET AL: "Self-Assembly, Spectroscopic, and Electrochemical Properties of 'n' Rotaxanes" J. AM. CHEM. SOC. (1996), 118(21), 4931-4951 CODEN: JACSAT; ISSN: 0002-7863, XP002081129 Schema 4 siehe Abbildung 4	8-12, 15, 18

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Shade, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03862

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 088 (C-276), 17. April 1985 & JP 59 217789 A (NIHON DENSHI KOGYO SHINKOU KIYOKAI;OTHERS: 01), 7. Dezember 1984	8-11
A	siehe Zusammenfassung ---	1
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8548 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 85-298649 XP002081130 & JP 59 217791 A (JAPAN ELTRN IND PROMOTIO), 7. Dezember 1984	8-11
A	siehe Zusammenfassung ---	1
X	EP 0 319 156 A (MINNESOTA MINING & MFG) 7. Juni 1989	8-11
A	siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 6 ---	1
X	EP 0 196 497 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 8. Oktober 1986 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 20 ---	8-11
A	EP 0 612 826 A (DONNELLY CORP) 31. August 1994 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 50 ---	1-20
A	WO 94 23333 A (IGEN INC) 13. Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 35 ---	1-20
A	WO 96 03475 A (GENTEX CORP) 8. Februar 1996 siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 16 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03862

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0319156 A	07-06-1989	US 4841021 A	20-06-1989
		JP 1188527 A	27-07-1989
		US 4898923 A	06-02-1990
EP 0196497 A	08-10-1986	JP 61204224 A	10-09-1986
		US 4656245 A	07-04-1987
EP 0612826 A	31-08-1994	JP 7070218 A	14-03-1995
WO 9423333 A	13-10-1994	US 5457564 A	10-10-1995
		AU 6700294 A	24-10-1994
		CA 2159914 A	13-10-1994
		EP 0698226 A	28-02-1996
		JP 2788121 B	20-08-1998
		JP 8509819 T	15-10-1996
WO 9603475 A	08-02-1996	US 5679283 A	21-10-1997
		AU 3359495 A	22-02-1996
		EP 0772661 A	14-05-1997